АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXXIV

1960

ВЫПУСК 7 ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

X. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ И УРАВНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, М. И. Насакина и Н. М. Родигин

Ранее [1] указывалось, что в присутствии хлористого алюминия реак-ия алкилирования бензола пропиленом является обратимо-последова-ельной, причем обратные реакции имеют место на первой, второй и чет-ертой ступенях. Исходя из этого, при алкилировании изопропилбензола ропиленом в присутствии хлористого алюминия следует ожидать обра-вания бензола как продукта дезалкилирования изопропилбензола. связи с этим представлялось интересным установить соотношение кон-гант скорости прямой и обратной реакций в этом процессе, а также ыяснить, будут ли соотношения между константами скорости реакции лкилирования бензола пропиленом соответствовать соотношению между онстантами скорости алкилирования изопропилбензола пропиленом.

С этой целью было проведено исчерпывающее алкилирование изопро-илбензола (d_4^{20} 0,8624; n_D^{20} 1,4910) пропиленом в присутствии хлористого люминия. Согласно спектральному анализу использованный алкилбен-ол является 100%-ным изопропилбензолом.

Экспериментальная часть

Алкилирование изопропилбензола пропиленом проводилось в трех-орлом реакторе, снабженном обратным холодильником, барботером для одачи пропилена и шнековой мешалкой.

Перед началом каждого опыта в реактор пропускался сухой азот. После даления воздуха из реактора в него засыпался предварительно взвешен-ый в ампуле безводный хлористый алюминий (0,03 моля на моль изопро-илбензола) и заливался сухим изопропилбензолом. Пропилен перед пода-ей в реактор тщательно очищался от примесей спирта и воды. Скорость одачи пропилена поддерживалась на границе проскока, и она равна среднем 200—250 *л/час* на 1 *кг* изопропилбензола.

Полученные катализаты, совместно с комплексным слоем, тщательно ромывались и после высушивания подвергались ректификации на ко-онне, эффективностью в 30 теоретических тарелок. Состав алкилатов, олученных при различных молярных соотношениях пропилен — изопро-илбензол, приведен в табл. 1.

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики средних ракций, полученных при ректификации алкилатов.

Данные табл. 1 и 2 указывают, что среди продуктов алкилирования зопропилбензола при 60° находятся не только ди-, три- и тетраизопропил-ензолы, но и бензол. Выходы последнего незначительны, но и его образо-ание свидетельствует о наличии обратимой реакции на первой ступени

Таблица 1

Состав алкилатов *, полученных при алкилировании изопропилбензола пропиленом при 60° (вес. %)

n	n'	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4
0,047	1,047	12,7	52,4	21,3	—	—
0,069	1,069	11,3	54,8	23,3	—	—
0,079	1,079	13,5	48,3	28,3	—	—
0,126	1,126	12,4	46,6	31,7	—	—
0,171	1,171	11,8	44,4	33,1	—	—
0,179	1,179	11,0	43,9	35,6	—	—
0,297	1,297	7,8	38,9	37,9	—	—
0,371	1,371	5,9	39,0	40,5	—	—
0,486	1,486	4,2	33,4	48,0	11,4	—
0,605	1,605	3,7	28,3	50,1	14,8	—
0,683	1,683	2,8	25,0	46,2	—	—
0,724	1,724	2,3	24,2	52,3	13,4	—
0,825	1,825	1,8	19,4	51,8	16,3	—
0,921	1,921	2,4	16,2	52,9	26,1	—
1,049	2,049	1,9	13,0	52,6	21,4	—
1,282	2,282	0,4	6,8	45,9	35,4	—
1,553	2,553	0,1	2,3	33,4	51,5	—
1,769	2,769	0,1	0,4	19,5	70,4	—
2,037	3,037	0,3	—	4,3	83,7	
2,176	3,176	0,1	—	0,1	83,5	12,3
2,398	3,398	0,2	—	0,1	71,0	23,6
2,631	3,631	—	0,1	0,2	61,3	34,3

* n — молярное соотношение пропилен — изопропилбензол;
n' — молярное соотношение пропилен — бензол;
p_0 — содержание бензола в вес. %;
p_{1-4} — содержание моно-, ди-, три- и тетраизопропилбензолов в вес. %.

Таблица 2

Характеристика фракций алкилатов

Фракции	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Йодное число по Гюблю	Точка плавления, °С	Содержание, %*			
						Изопропилбензол	Диизопропилбензол		1,3,5-триизопропилбензол
							1,3-изомер	1,4-изомер	
Бензол	80—81	0,8786	1,5017	Нет	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	148—152	0,8624	1,4920	»	—	100	—	—	—
Диизопропилбензол	198—212	0,8500	1,4892	»	—	—	65,0	35,0	—
Триизопропилбензол	225—235	0,8555	1,4891	»	—	—	—	—	100
Тетраизопропилбензол	—	—	—	»	117—118	—	—	—	—

* Данные получены методом комбинационного рассеяния света И. А. Алексеевой и Г. А. Семерневой.

реакции. Таким образом, даже при интенсивной подаче пропилена дезалкилирование изопропилбензола протекает настолько значительно, что в алкилатах при низких значениях n, молярного отношения пропилен — изопропилбензол, остается свободный бензол.

Образование бензола при дезалкилировании изопропилбензола с хлористым алюминием показано в ряде работ [1—6]. Образующиеся при этом

алкилаты являются по своему составу равновесными [1—3]. Их состав зависит только от соотношения алкильных радикалов к бензольному ядру и каталитических свойств использованного катализатора. Приведенная зависимость подтверждена во многих работах [7—12].

Если при алкилировании изопропилбензола пропиленом с фтористым водородом не наблюдается образования бензола [8], что подтверждает выводы [1], то пропилирование изопропилбензола с хлористым алюминием даже при 20° сопровождается образованием бензола [12].

Учитывая обратную реакцию при пропилировании, можно представить реакцию алкилирования протекающей по схеме:

$$c_0 \underset{\beta_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} c_1 \xrightarrow{k_2'} c_2 \longrightarrow c_3 \xrightarrow{k_4'} c_4, \qquad (1)$$

где k_i — константы прямых реакций, β_1 — константа обратной реакции; $i = 1, 2, 3$ и 4.

Следует иметь в виду, что схема (1) получена по экспериментальным данным, в действительности же, как указывалось ранее [1], реакция идет по схеме:

$$c_0 \rightleftarrows c_1 \rightleftarrows c_2 \longrightarrow c_3 \rightleftarrows c_4. \qquad (2)$$

При алкилировании изопропилбензола невозможно учесть количество образовавшихся алкилбензолов при дезалкилировании ди- и тетраизопропилбензолов, в силу чего в наблюдаемой схеме константы скорости k_2' и k_4' являются «обобщенными» константами прямой и обратной реакции, за исключением константы скорости образования триизопропилбензола k_3, где обратной реакцией дезалкилирования триизопропилбензола практически можно пренебречь [1].

Обсуждение результатов

Полимерные продукты, вычисленные по уравнению баланса в вес.% очень незначительны, поэтому их величины практически не отражаются на опытных молярных отношениях пропилен—изопропилбензол n. Вследствие этого для определения соотношения между скоростными постоянными обратимо-последовательной реакции алкилирования изопропилбензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия при 60° были использованы данные табл. 1.

Для выявления соотношения констант скорости образования алкилбензолов были использованы уравнения последовательных обратимых реакций [13]. Путем подбора постоянных a_i и b_1 [13] было установлено, что наиболее близко опытные и расчетные данные сходятся при следующих соотношениях констант:

$$\beta_1 : k_1 : k_2' : k_3 : k_4', \quad \text{как} \quad 0{,}38 : 1 : 0{,}20 : 0{,}065 : 0{,}003,$$

при

$$g_1 = 0{,}14 \text{ и } g_2 = 1{,}44$$

При указанном соотношении скоростных постоянных уравнения состава имеют вид:

$$c_0 = 38(0{,}769e^{-0{,}14kt} - 0{,}769e^{-1{,}44kt}), \qquad (4)$$
$$c_1 = 66{,}16e^{-0{,}14kt} - 33{,}85e^{-1{,}44kt},$$
$$c_2 = 20(9{,}066e^{-0{,}065kt} - 8{,}820e^{-0{,}14kt} + 0{,}246e^{-1{,}44kt}),$$
$$c_3 = 1{,}3(80{,}38e^{-0{,}003kt} - 143{,}9e^{-0{,}065kt} + 64{,}38e^{-0{,}14kt} - 0{,}171e^{-1{,}44kt}),$$
$$c_4 = 100 - \sum_{c_0}^{c_3} c_i.$$

Исходя из

$$n' = \frac{1c_1 + 2c_2 + 3c_3 + 4c_4}{100}, \tag{5}$$

пользуясь уравнениями состава (4), можно найти зависимость n' от kt:

$$n' = 4 - 1{,}045e^{-0{,}003kt} + 1{,}756e^{-0{,}065kt} - 0{,}463e^{-0{,}14kt} + 2{,}088e^{-1{,}44kt}. \tag{6}$$

Полученные по уравнению (6) значения n' на единицу больше опытных значений, что указывает на то, что исходным продуктом при алкилировании был взят изопропилбензол — алкилбензол, образующийся в максимальном количестве при алкилировании бензола при $n = 1$. Поэтому в таблицах и рисунках даны значения n' больше опытных на единицу.

Рис. 1. Молярный состав системы при различных молярных отношениях

На рис. 1 и 2 приведены рассчитанные кривые зависимости молярного и весового составов от молярного соотношения n' пропилен — бензол. На рис. 2 нанесены экспериментальные точки из табл. 1. Как видно из приведенного рисунка, отклонения опытных точек от теоретических кривых невелики, и можно считать, что соотношения скоростных постоянных подобраны правильно.

При алкилировании бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия было установлено соотношение между константами скорости образования алкилбензолов $k_1' : k_2' : k_3 : k_4'$, как $1 : 0{,}58 : 0{,}24 : 0{,}015$ [11, 14]. Следует отметить, что в этом соотношении k_1' представляет «обобщенную» константу, в которой константа скорости прямой реакции алкилирования бензола пропиленом превышает константу скорости обратной реакции образования бензола из изопропилбензола. В соотношении же констант скорости образования алкилбензолов при алкилировании изопропилбензола k_1 представляет константу скорости только прямой реакции образования изопропилбензола из бензола. В связи с тем, что в том и другом соотношении k_1 принята за единицу, понятно, почему соотношения констант скорости при алкилировании бензола и изопропилбензола пропиленом получены различные.

Правильность установленных соотношений как к «обобщенной» константе, так и к константе только прямой реакции может быть проверена по уравнениям состава с указанными выше соотношениями констант скорости. В случае правильно установленных соотношений система бензол — пропилен и система изопропилбензол — пропилен не должны существенно отличаться при таких молярных соотношениях n, при которых в той и другой системе отсутствует бензол. Начиная с этого молярного соотношения и выше, в табл. 3 приводятся результаты расчета состава систем по уравнениям (4) с соотношениями констант скорости $0{,}38 : 1 : 0{,}20 : 0{,}065 : 0{,}003$ и по уравнениям, приведенным ранее [11, 14] при соотношении констант скорости $1 : 0{,}58 : 0{,}24 : 0{,}015$.

Из табл. 3 видно, что действительно расхождения в составах, рассчитанных по тем и другим уравнениям, невелики.

Таблица 3

Состав системы при $n > 2,5$

n	c_2	c_3	c_4	Вычислено по уравнениям
2,70	29,07	65,13	3,57	[11, 14]
	30,58	62,64	4,10	(4)
2,85	19,15	74,49	5,65	[11, 14]
	19,48	73,57	6,01	(4)
3,10	4,66	82,40	19,95	[11, 14]
	9,41	71,32	19,10	(4)
3,20	—	80,41	19,52	[11, 14]
	—	77,13	22,60	(4)

Последнее дает основание считать, что в том и другом случае соотношения между константами скорости установлены правильно. Кроме того,

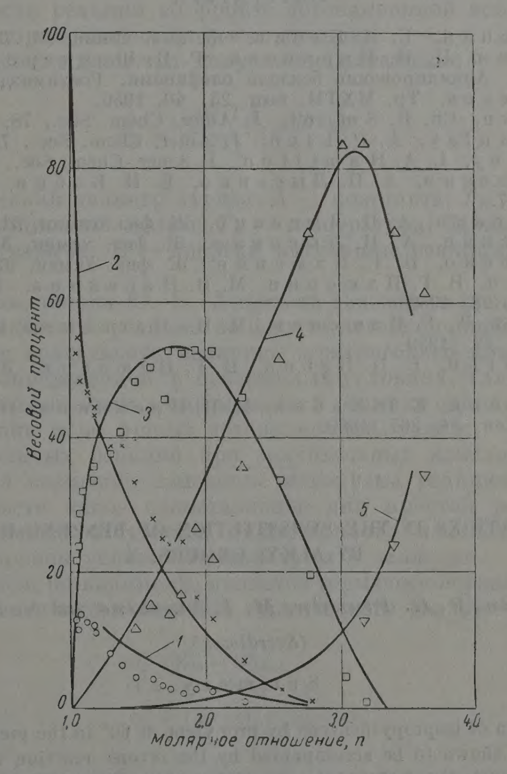


Рис. 2. Весовой состав системы при различных молярных отношениях. Экспериментальные точки: *1* — бензол; *2* — изопропилбензол; *3* — диизопропилбензол; *4* — триизопропилбензол; *5* — тетраизопропилбензол

уравнения состава системы [11, 14] применимы для расчета систем обратимо-последовательной реакции при условии исчезновения продукта, образующегося в результате обратимой реакции.

Выводы

1. Показано, что в присутствии хлористого алюминия при 60° процесс алкилирования изопропилбензола пропиленом сопровождается обратной реакцией с образованием бензола.

2. На основании кинетических уравнений обратимо-последовательной реакции найдены соотношения скоростных постоянных реакции алкилирования изопропилбензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия при 60°. Найденные соотношения скоростных постоянных $\beta_1 : k_1 : k_2' : k_3 : k_4'$ соответствуют 0,38 : 1 : 0,20 : 0,065 : 0,003.

3. Показано, что найденные соотношения констант скорости обратимо-последовательной реакции близки к соотношениям констант скорости последовательной реакции алкилирования бензола пропиленом в аналогичных условиях.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт химии
Свердловск

Поступила
25.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, **34**, 78, 1960.
2. М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова, Т. В. Прокофьева, Алкилирование бензола олефинами, Госхимиздат, М., 1957.
3. Н. Н. Лебедев, Тр. МХТМ, вып. 23, 40, 1956.
4. H. C. Brown, Ch. R. Smoot, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2176, 1956.
5. D. A. McCaulay, A. P. Lien, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2411, 1953.
6. R. E. Kinney, L. A. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 786, 1954.
7. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, **31**, 2229, 1957.
8. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Ж. физ. химии, **31**, 2464, 1957.
9. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Ж. физ. химии, **32**, 1262, 1958.
10. А. П. Лысенко, В. Г. Плюснин, Ж. физ. химии, **32**, 1074, 1958.
11. Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, М. И. Насакина, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 11, 28, 1958.
12. Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, М. И. Насакина, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 1, 72, 1959.
13. Н. М. Родигин, Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, Ж. физ. химии, **34**, 966, 1960.
14. В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, М. И. Насакина, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, **34**, 267, 1960.

CORRELATIONS IN THE SUBSTITUTION OF BENZENE HYDROGEN BY ALKYL GROUPS. X

E. P. Babin, V. G. Plusnin, M. I. Nasakina and *N. M. Rodigin*

(Sverdlovsk)

Summary

The alkylation of isopropylbenzene by propylene at 60° in the presence of aluminum chloride has been shown to be accompanied by the reverse reaction with the formation of benzene. On the basis of the kinetic equations for a consecutive reversible reaction the ratios of the rate constants of the alkylation reaction at the above temperature have been calculated. They have been found equal to $\beta_1 : k_1 : k_2' : k_3 : k_4' = 0.38 : 1 : 0.20 : 0.065 : 0.003$. These values of the rate constants for the consecutive reversible reaction have been shown to be close to those for the consecutive alkylation of benzene under analogous conditions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР И СКОРОСТЬ ДЕТОНАЦИИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ ОЗОНА

Е. И. Грибова, С. А. Каменецкая, А. В. Панкратов, А. Я. Апин и С. Я. Пшежецкий

Существенной характеристикой взрывчатого вещества является его критический диаметр. Согласно Ю. Б. Харитону [1] критическим диаметром взрывчатого вещества является минимальный диаметр цилиндрического заряда, при котором еще происходит устойчивая детонация с неизменной скоростью. Величина критического диаметра заряда пропорциональна продолжительности реакции во фронте детонационной волны; последняя же обратно пропорциональна скорости реакции.

Для критического диаметра получается выражение

$$d_к = \frac{AR \cdot T_E^2}{ET_e} e^{E/RT_E}, \qquad (1)$$

где $d_к$ — критический диаметр заряда; A — константа; T_E — температура во фронте детонационной волны; T_e — температура, близкая к температуре продуктов взрыва; E — энергия активации реакции; R — газовая постоянная.

Таким образом, теория Ю. Б. Харитона связывает процесс детонации с кинетикой химической реакции во фронте детонационной волны. Представляет интерес сопоставить величины критического диаметра с кинетикой реакции, определенной в невзрывных условиях. Такое сопоставление, однако, возможно лишь, если механизм реакции одинаков в условиях медленной реакции и во фронте детонационной волны.

В случае сложных реакций при значительных изменениях температуры и давления возможно изменение механизма реакции. Поэтому существенно провести такое сопоставление для простой реакции, когда можно предположить отсутствие существенного изменения механизма реакции с изменением условий температуры и давления.

Такой реакцией, по-видимому, является термическое разложение озона.

Основные элементарные реакции термического разложения озона следующие:

$$O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2;$$
$$O + O_3 \rightarrow 2O_2;$$
$$O_2^* + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O.$$

В зависимости от условий, по-видимому, может лишь меняться соотношение между этими элементарными реакциями. Поэтому можно предположить, что основные величины, определяющие кинетику этой реакции, в частности энергия активации во фронте детонационной волны, будут теми же, что и при медленном термическом распаде или воспламенении озона в газовой фазе [2—4].

Измерение критических диаметров детонации смесей озона с различными веществами также может дать данные, интересные для сопоставления вытекающей из теории критических диаметров зависимости между

диаметром и кинетикой реакции. Смеси взрывчатых и инертных веществ рассматриваются Ю. Б. Харитоном как взрывчатые вещества с пониженными теплотой взрыва и температурой во фронте детонационной волны T_E. Уменьшение T_E влечет за собой уменьшение скорости реакции, т. е. увеличение длительности реакции и, следовательно, критического диаметра. Если весовая доля взрывчатого вещества в смеси равна α, то в предположении $T'_E = \alpha T_E$ и $T'_e = \alpha T'_e$ где T'_E и T'_e относятся к смеси, получается следующее выражение для критического диаметра смеси:

$$d'_\text{к} = d_\text{к} \cdot \alpha \cdot e^{E/RT_E\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)}, \qquad (2)$$

где $d_\text{к}$ — критический диаметр чистого взрывчатого вещества.

Экспериментальная часть

Методика. Методика определения величины критического диаметра состояла в установлении наличия непрерывного следа детонации на латунных пластинках, прикрепленных к цилиндрическим зарядам жидкого озона или растворов озона.

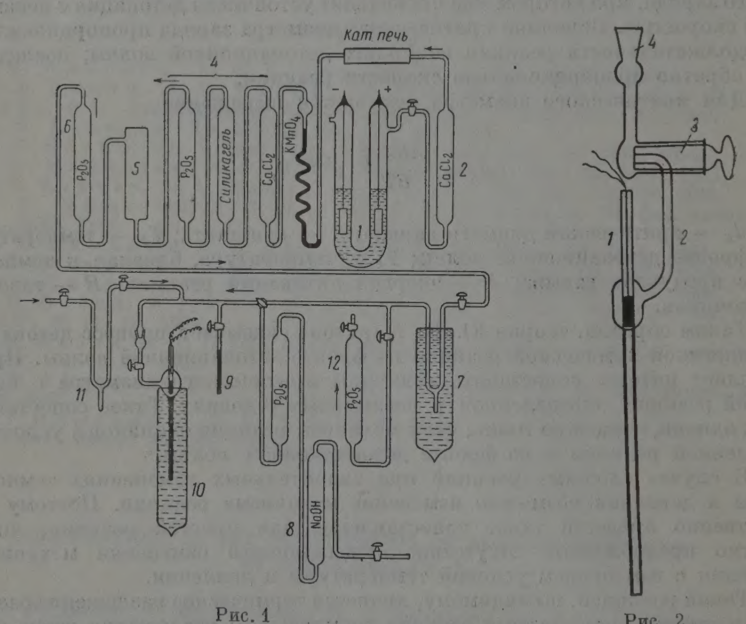


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Схема установки: *1* — электролизер; *2* — хлоркальциевая трубка; *3* — трубка с палладиевым катализатором; *4,6* — осушительная система (колонны с $CaCl_2$, силикагелем, P_2O_5); *5* — стеклянный озонатор; *7* — ловушка для конденсации озона; *8* — колонка с NaOH; *9* — приемник; *10* — прибор, в котором производились подрывы; *11* — ловушка, в которой помещались вещества, добавляемые к озону

Рис. 2. Прибор для проведения подрыва: *1* — трубка для азида свинца; *2* — трубка для ввода озона и добавок; *3* — вакуумный кран; *4* — шлиф

Оболочки, в которые помещался жидкий озон, представляли собой стеклянные трубки с толщиной стенок 0,5 *мм*. Длина заполненной части в случае чистого озона составляла 15 *см*; в случае растворов озона 10—15 и 25—30 *см* (толщины стенки 1,5—2 *мм*). Заполненная жидкостью трубка помещалась в стальной стакан диаметром 50 *мм* или в стеклянный стакан диаметром 100 *мм*, которые были заполнены жидким кислородом.

В связи с этим в величины критических диаметров следовало бы ввести поправки, учитывающие наличие стеклянной оболочки и окружающего ее слоя жидкого кисло

да. Величины этих поправок могут быть оценены на основании правила эквивалент-сти А. Ф. Беляева [5], согласно которому применение инертной облочки эквивалент- увеличению диаметра заряда. Однако в работе производится относительное сопо-авление критических диаметров для различных смесей, испытанных в одинаковых ловиях. Величины же поправок имеют порядок неточности определения основных личин, поэтому учет их нецелесообразен.

Подрыв жидкого озона и его растворов производили при помощи заряда азида инца 0,2 ÷ 0,3 *г* или капсюлем-детонатором № 8 (азидо-теновый). В некоторых ис-таниях применяли добавочный инициатор — гексогеновая шашка, плотностью 6 *г/см*³ и весом 7 *г*. Заполнение стеклянных трубок идким озоном или его растворами производили в ва-умной установке, представленной на рис. 1. Кисло-д, полученный электролизом воды, проходил через лладиевый катализатор *3*, где освобождался от следов дорода, после чего проходил через промывалки и су-лся. Очищенный, сухой кислород поступал в стеклян-е озонаторы *5* типа Сименса; из озонаторов смесь озо-с кислородом, через колонку *6* с P_2O_5, поступала на нденсацию *7*. Несконденсированный кислород выходил воздух через колонку *12* с P_2O_5. Сконденсированный он освобождался от кислорода длительной откачкой ва-умным насосом, который был соединен с ловушкой *7* рез колонки *8* с P_2O_5 и NaOH. Озон из ловушки *7* регонялся в приемник *9* в количестве, необходимом для ыта.

Прибор *10*, в котором производили подрывы, пред-авлен на рис. 2. Трубка, в которой производили под-в, в верхней части имела расширение, в которое были аяны две трубки — одна для азида свинца *1* и другая я ввода озона и добавок; последнюю соединяли через куумный кран *3* и шлиф *4* с вакуумной установкой. начала опыта установка откачивалась, затем обрабаты-лась газообразным озоном. В ловушку *11* помещали щества, добавляемые к озону. Дозировка состава рас-ра озона с другими веществами производилась по объе- при помощи катетометра. После приготовления рас-ра заданного состава кран на приборе *10* перекрывали, закрытый прибор отсоединяли от установки и перено-ли в сосуд с кислородом, где производили подрыв. и определении состава плотность жидкого озона при-малась равной 1,57 при —183° С [6]. В качестве смазки именяли фторированные углеводороды, которые, как было установлено, не взаимодействовали с озоном и именявшимися разбавителями.

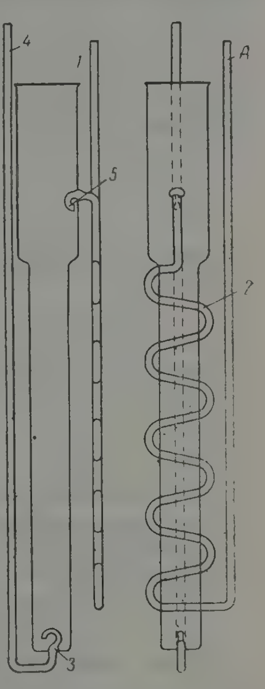


Рис. 3 Схема прибора конденсации и подрыва озоно-кислородных растворов: *1* — взрывная трубка; *2* — змеевик

Разбавители жидкого озона. Пред-авляло интерес применить в качестве разбавителей озо- вещества с различными молекулярным весом и числом омов в молекуле для того, чтобы выяснить, имеют ли ачение такие различия в свойствах разбавителей или для критического диаметра устойчивой детонации еет значение лишь доля взрывчатого вещества в смеси. Естественно, что разбавители лжны хорошо растворять озон и не взаимодействовать с ним химически. Для раз-вления жидкого озона применяли кислород и четырехфтористый углерод.

CF_4 (т. кип.— 128°; $d = 1{,}96$) получался при взаимодействии газообразного фтора сажей. Растворы были однородными.

Опыты с разбавлением кислородом. Подрывы озон-кисло-дных растворов производили в стеклянных трубках разных диаметров Длина полненной раствором части трубки составляла ~ 300 *мм*. В качестве инициаторов рыва применяли азидо-теневой капсюль-детонатор и гексогеновую шашку весом 2 *г*. Прохождение детонации определяли по следу на латунных пластинках тол-иной 0,4 *мм* и шириной 30—40 *мм*, прикрепляемых к стеклянной трубке, или по де-рмации медных трубок, надеваемых на стеклянную трубку с озоно-кислородным створом.

Схема прибора для конденсации и подрыва представлена на рис. 3. В верхний нец змеевика *2* поступала газообразная озоно-кислородная смесь из озонаторов, нденсировалась в змеевике и переливалась под давлением поступающего газа во рывную трубку *1*. Для устранения неоднородности состава жидкости раствор пере-шивали продуванием газообразного кислорода. Кислород подавали в нижнюю сть взрывной трубки через стеклянную трубку *3*. Состав озоно-кислородной смеси ределяли ареометрическим методом. Вес ареометров подбирали так, чтоб они плывали в растворе заданной концентрации до метки.

Экспериментальные данные

1. Критический диаметр детонации жидког озона. Подрыв жидкого озона, содержащего 2—4% кислорода, про изводился в капиллярах различного диаметра с толщиной стенок 0,5 *мм* Детонация жидкого озона происходит еще при диаметрах заряда окол 0,15 *мм*. По-видимому, критический диаметр для жидкого озона нескольк меньше 0,15 *мм*; а это означает, что жидкий озон следует отнести к класс высокочувствительных, инициирующих взрывчатых веществ.

2. Растворы озона и кислорода. Подрывы 33%-ны озоно-кислородных растворов производились в стеклянных трубках диа метром 19 ÷38 *мм*. Длина заполненной раствором части трубки состав ляла 300 *мм*.

Таблица 1

Растворы, содержащие 37—40% озона

Концентрация озона в кислороде, вес. %	Внутренний диаметр стеклянной трубки, *мм*	Инициатор	Результаты опыта
37,4	20	к/д № 8	Детонация не прошла
37,4	20	к/д № 8 + шашка	То же
37,4	30	к/д № 8	» »
40,2	20	к/д № 8	Детонация началась и затух

Часть опытов проведена в стеклянных трубках, помещенных в медны или латунные трубки с толщиной стенок 2,5 и 6 *мм*.

Во всех случаях подрыва 33%-ных растворов в трубках диаметро до 38 *мм* детонация не имела места.

Таблица 2

Растворы, содержащие 47% озона

Внутренний диаметр стеклянной трубки, *мм*	Инициатор	Результаты опыта
22	к/д № 8	Детонация прошла
22	То же	То же
20	»	» »
10	»	» »
4,5	»	» »

Таблица 3

Содержание озона, вес. %	Критический диаметр, *мм*
32	>100
37	>30
47	$<4{,}5$
58	$<0{,}9$
96	$<0{,}15$

Растворы, содержащие 58% озона, исследовались с количествами озо до 2 *г*. Подрыв трубок с раствором, длина которых составляла окол 10 *см*, производился от заряда азида свинца весом 0,2 *г*. Стеклянна трубка с озоно-кислородным раствором подрывалась в стальном сосуд заполненном жидким кислородом. След детонации фиксировался на лату ных пластинках.

58%-ный раствор озона детонирует в трубках диаметром 1,58; 1,24 0,9 *мм*.

Полученные данные позволяют приближенно оценить величину крит ческих диаметров озон-кислородных растворов различного состав Эти данные приведены в табл. 3.

3. Передача детонации в озоно-кислородных раств рах переменного состава. Представляет интерес исследован

редачи детонации через слой жидкости, не детонирующей в данных ловиях. Такую возможность создает образование неоднородных по нцентрации озоно-кислородных растворов в отсутствие перемешива-я. Такие опыты проводили в стеклянных трубках, помещенных в метал-ческую оболочку. В нижней части трубки находился раствор, содержащий ÷60% озона, в верхней — около %. Таким образом, капсюль-дето-тор отделяли от концентрирован-го раствора слоем не детонирующе-в данных диаметрах раствора тол-ной около 180 *мм*. Результаты ытов с растворами переменного става приведены в табл. 4.

Таким образом, во всех случаях тонация передавалась в нижний ой раствора. По чувствительности удару на копре типа Веллера рас-ры, содержащие около 58 вес.% она, близки к нитроглицерину.

Таблица 4

Диаметр стеклянной трубки, *мм*	Толщина стенок латунной трубки, *мм*	Результаты опыта
22	4,4	Детонация в нижней части трубки
20	2,0	То же
20	1,5	» »
7,5	6,5	» »

4. Растворы озона и четырехфтористого углерода. Растворы озона и четырехфтористого углерода, содержащие 45 до 50% озона, исследовались в стеклянных оболочках толщиной енки 0,5 *мм*. Подрыв производился от заряда азида свинца весом 0,2 *г*. нные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Состав раствора, вес. %		Диаметр заряда, *мм*	Результаты опыта
O_3	CF_4		
50	50	1,8	Детонация прошла
50	50	1,0	Детонация затухла
47	53	1,8	Слабый след детонации
55	45	1,0	Детонация затухла
45	55	1,8	Детонация прошла

Обсуждение результатов

Результаты всех опытов представлены графически на рис. 4. Кривая ссчитана по уравнению (2). Для вычисления были приняты следующие нные: $E = 24\,000$ *кал/моль*, согласно [3] и [4], $T_E = 3000°$ K (теорети-кая температура горения озона) и $d_{кр} = 0,15$ *мм* для чистого озона. качестве α принималась весовая доля озона в растворе. Расчет, естест-нно, является приближенным.

На рис. 4 значками обозначены соответствующие значения диаметра ряда против состава для различных смесей по данным, приведенным табл. 1, 2, 4 и 5. Зачерненные значки соответствуют прохождению де-нации, наполовину зачерненные — затуханию, не зачерненные — отсут-вию детонации. Как видно на рисунке, рассчитанная кривая довольно тко отделяет область концентрации растворов озона, в которой про-дит детонация от области концентрации, в которой детонация не проходит. споненциальный характер зависимости критического диаметра детона-и от количества озона также согласуется с положением эксперимен-льных значений, полученных для различных веществ.

Из полученных данных следует, что величина критического диаметра еси $d_к$ в основном определяется весовой долей взрывчатого вещества, к это следует из уравнения (2).

Возможно, что существуют некоторые различия для разбавителей, личающихся между собой молекулярным весом и числом атомов в мо-

лекуле. Однако полученные экспериментальные данные не позволяют достаточной определенностью установить эти различия. Следует учиты вать также, что при взрыве возможно частичное разложение разбавля щих веществ, влияющее на температуру взрыва.

Приведенное сопоставление указывает на то, что уравнения теори критического диаметра (1) и (2) в основном правильно передают завис мость между детонационными свойствами жидкого озона и кинетик его термического распада. Отсюда та же следует, что взрывные свойства жи кого озона обусловлены закономерно тями кинетики его распада.

Исследование скорост детонации озоно-кисло родных растворов. Определ ние скорости детонации производило

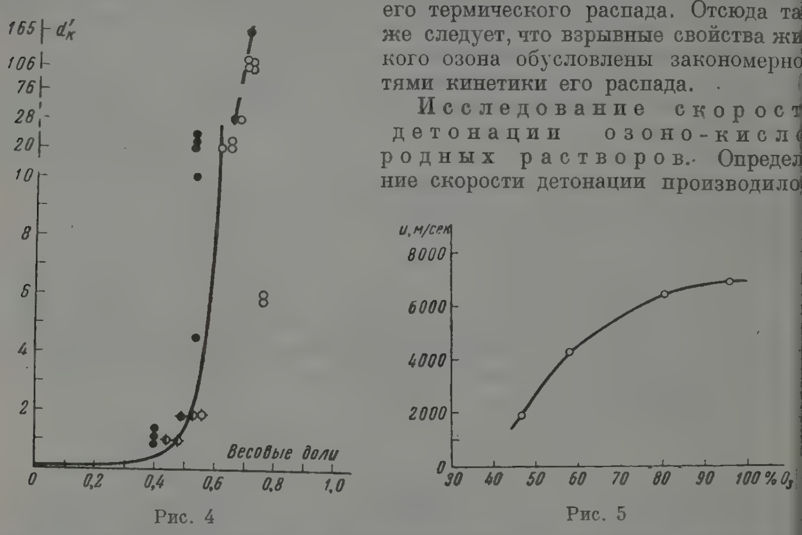


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость критического диаметра заряда от содержания разбавителя озоновом растворе. ○ — кислород; 2 — четырехфтористый углерод. Зачерненны значки соответствуют прохождению детонации, светлые — детонация не прошл наполовину зачерненные — детонация началась и затухла

Рис. 5. Зависимость скорости прохождения детонации в озоно-кислородных раств рах от содержания озона

фотографическим методом. Свечение от детонации заряда озоно-кисл родных растворов фиксировалось при помощи фоторегистра на свет чувствительной кинопленке. Вычисление скорости детонации производилось по углу наклона следа детонации заряда на пленке.

Таблица 6

Содержание озона в растворе, вес. %	Средняя скорость детонации, м/сек
47	1840
60	4260
81	6[illegible]60
96	[illegible]640

Была измерена скорость детонации озоно-кислородных растворов, содержащих 47, 60, 80 и 96 вес.% озона. Растворы, содержащие 47 и 60% озона, готовились конденсацией газообразной озоно-кислородной смеси, поступающей из озонатора. Растворы, содержащие 80% озона, готовились испарением кислорода из 50%-ны растворов. Измерение скорости детонации в растворах, содержащих 4 60 и 80% озона, проводилось в стеклянных трубках диаметром 15-÷18 *мм*. Длина заряда составляла 250÷300 *мм*, подрыв производил капсюлем-детонатором.

Измерение скорости прохождения детонации озоно-кислородного ра твора, содержащего 96% озона, проводилось в стеклянной трубке ди метром 2 *мм* и длиной заряда 10 *см*. Подрыв производился проволочко накаливания.

Результаты измерений приведены в табл. 6 и графически представ-
...ны на рис. 5.

Из приведенных данных видно, что скорость детонации озоно-кисло-...дных растворов не пропорциональна концентрации озона. При диаметре ... *мм* в 37%-ном растворе детонация затухает.

Таким образом, скорость детонации в жидком 100%-ном озоне должна ...ставлять около 7000 *м/сек*, что соответствует скорости детонации тротила ...имерно при той же плотности (≈1,6 *г/см*³).

Выводы

1. Исследование детонации жидкого озона и его растворов показывает, ...о детонационные свойства озона в основном определяются характером ...нетики его распада, в особенности низким значением энергии актива-...ии и большим предэкспоненциальным множителем.

2. Установленная зависимость критического диаметра от состава ...астворов озона соответствует закономерности, даваемой теорией крити-...еского диаметра устойчивой детонации Ю. Б. Харитона.

Физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова

Поступила
22 II 1958

ЛИТЕРАТУРА

Ю. Б. Харитон, Вопросы теории взрывчатых веществ. О детонационной способности ВВ, Изд-во АН СССР вып. 1, 7, 1947.
А. В. Панкратов и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, **32**, 1605, 1958.
С. Я. Пшежецкий, Н. М. Морозов, С. А. Каменецкая, В. Н. Сирятская и Е. И. Грибова. Ж. физ. химии, **33**, 2306, 1959.
С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, **32**, 1122, 1958.
А. Ф. Беляев. Вопросы теории взрывчатых веществ. Условия устойчивой детонации амселитровых ВВ, Изд-во АН СССР, вып. 1, 74, 1947.
Е. И. Грибова, С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий, Ж. неорганичесиой химии, 3, 1061, 1958. C. Brown and K. Franson, J. Chem. Phys., **21**, 917, 1953; A. C. Jenkins and F. S. Di Paolo, J. Chem. Phys., **25**, 296, 1956.

THE CRITICAL DIAMETER AND THE EXPLOSION RATE OF LIQUID OZONE SOLUTIONS

E. I. Gribova, S. A. Kamenetskaya, A. V. Pankrator, A. Ya. Apin, S. Ya. Pshezhetskiĭ (Moscow)

Summary

An investigation of the explosion of liquid ozone and its solutions shows that the ...xplosion properties are determined chiefly by the nature of the kinetics of ozone decom-...osition, in particular, by the low value for the activation energy and the large frequency ...actor. The relation found between the critical diameter and composition of the solu-...ions is in conformity with the relationship that follows from Yu. B. Khariton's theory ...f the critical diameter of stable explosion.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ HCl В РАСТВОРИТЕЛЯХ С НЕВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ. II

Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин

В предыдущей работе [1] была исследована электропроводность растворов хлористого водорода в бутаноле и его смесях с гексаном и рассчитаны значения констант диссоциации HCl в этих смесях. Для растворов в чистом бутаноле такой расчет произвести невозможно. В связи с этим оказалось полезным дополнить кондуктометрические данные результатами измерения э. д. с. элемента $Pt(H_2)\,|\,HCl$ в бутаноле $|\,AgCl - Ag$.

Имеется много работ, которые посвящены изучению э. д. с. элемента $Pt(H_2)\,\left|{}^{HCl}_{раствор}\right|\,AgCl - Ag$, содержащего растворы хлористого водорода в органических растворителях. В большинстве случаев изучались растворы в спиртах. Наиболее обстоятельное исследование спиртовых систем выполнено Н. А. Измайловым и В. В. Александровым [2]. В этой работе была приведена и достаточно полная библиография, которая сейчас может быть дополнена рядом новых работ [3—11].

Основные затруднения потенциометрических исследований связаны с выбором метода определения разности стандартных потенциалов и коэффициентов активности растворенного вещества. Анализ этой проблемы для растворов с низкой диэлектрической проницаемостью был дан А. М. Сухотиным и З. Н. Тимофеевой [12]. В настоящей работе разобран пример системы со средним значением диэлектрической проницаемости.

Экспериментальная часть

Измерение электродвижущей силы элемента:

$$Pt\,(H_2)\,|\,HCl \text{ в бутаноле}\,|\,AgCl - Ag$$

производилось компенсационным методом при помощи потенциометра типа ППТВ-1, перед входом которого был включен ламповый усилитель типа ЛУ-2. Стрелочный гальванометр прибора ЛУ-2 был заменен зеркальным гальванометром типа М-21. Ток для питания ЛУ-2 предварительно стабилизировался феррорезонансным стабилизатором. Чувствительность схемы была равна 0,01 mV.

Измерительная ячейка (рис. 1) состояла из двух водородных *2* и двух хлорсеребряных *1* электродов. Электродные пространства были разделены стеклянными фильтрами. Хлорсеребряные электроды готовились термическим способом [13].

Для работы отбирались электроды, разность потенциалов которых в 0,1*N* растворе HCl в бутаноле не превышала 0,1 mV.

Ячейка помещалась в водяной термостат, имевший температуру 25,00 ± 0,01°. Растворы HCl в бутаноле готовились описанным ранее методом [1] с той разницей, что бутанол перед пропусканием HCl освобождался от растворенного воздуха продувкой водорода. Для очистки от следов кислорода, влаги и сернистых соединений водород из баллона пропускался над нагретым до 400° платинированным асбестом и барботировался через 8%-ный раствор плюмбита натрия в 20%-ной NaOH и крепкую серную кислоту, после чего пропускался через слой твердой щелочи и стеклянной ваты.

Ампула с раствором HCl и определенное количество бутанола помещались в смеситель, сифон которого был пришлифован к сосуду *3*, рис. 1. После этого через пустую ячейку и сосуд длительно пропускался ток водорода. Проходя

рез сифон смесителя, водород вытеснял растворенный воздух из бутанола. Затем пула разбивалась, и большая часть образовавшегося раствора HCl в атмосфере водорода передавливалась в сосуд *3*. После этого для окончательной промывки системы ова включался ток водорода. Водород удалялся, проходя через пористый стеклянй фильтр сосуда *3*. Давлением водорода раствор переводился в измерительную ейку.

После окончания опыта пробы раствора из ячейки отбирались в ампулы для поедующего контрольного титрования.

При исследовании концентрированных растворов хлористого водорода нельзя ло применять обычный режим пропускания водорода через водородный электрод, к как это приводило к заметному уносу HCl даже при наличии на линии подачи водорода соответствующих сатураторов. В этом случае осуществлялась циркуляция дорода в системе при помощи устройства *а*, изображенного на рис. 1.

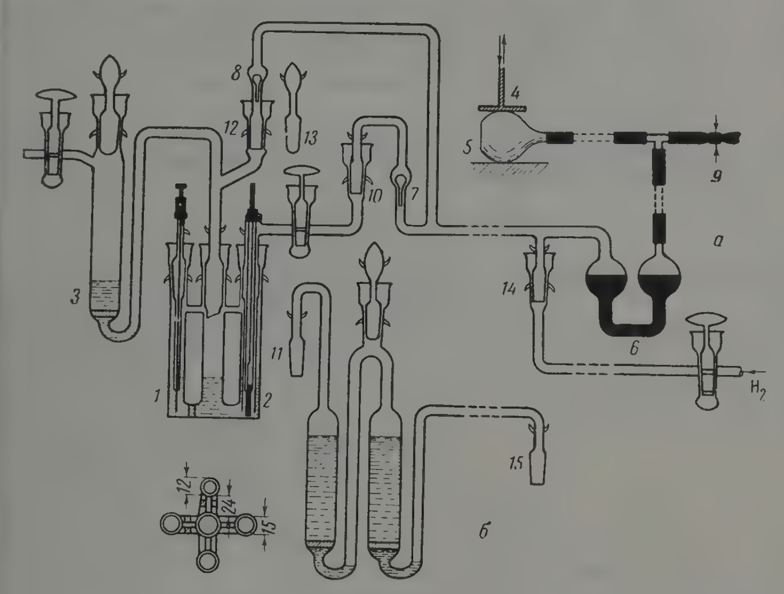


Рис. 1. Схема установки, использованной для измерения э. д. с. цепи $Pt(H_2)$ | HCl в бутаноле | AgCl — Ag

Механическое приспособление *4* автоматически производило периодическое сжатие уши *5*. Пульсирующее давление через ртутный затвор *6* передавалось водороду, ричем система стеклянных клапанов *7* и *8* обеспечивала периодическое пробулькиание водорода через боковые отверстия водородных электродов и циркуляцию его. ран на линии подачи водорода был при этом закрыт. Регулировка интенсивности иркуляции производилась зажимом *9*.

Для предотвращения попадания атмосферного кислорода все краны и шлифы ачивались бутанолом, и в системе поддерживалось небольшое избыточное давление дорода, которое могло быть ориентировочно оценено по разности уровней раствора коленах сосуда *3*. Вообще следует отметить, что полное исключение кислорода является залогом получения воспроизводимых результатов.

При изучении не очень концентрированных растворов HCl устройство *а* заменялось сатуратором *б*, содержавшим исследуемый раствор. В этом случае шлиф *10* защался шлифом *11*, шлиф *12* — пробкой *13* и шлиф *14* — шлифом *15*. Водород, оходя через сатураторы, снабженные стеклянными фильтрами, насыщался парами аствора и не изменял состава раствора в ячейке.

Постоянное значение э. д. с. в наших опытах устанавливалось в течение ескольких часов. Точность измерений и их воспроизводимость были не енее 0,2 mV.

Результаты измерений э. д. с. представлены в таблице и на рис. 2. анные исправлены на атмосферное давление и на упругость пара расвора HCl в бутаноле. Упругость пара над растворами HCl в бутаноле изме-

Электродвижущая сила цепи (H_2) Pt | HCl в бутаноле | AgCl — Ag степень диссоциации и средний ионный коэффициент активности для растворов хлористого водорода в *н*-бутаноле, 25°

$c \cdot 10^3$	E, V	α	$f_\pm$	$c \cdot 10^3$	E, V	α	$f_\pm$
4150	—0,0856			18,5	0,1123	0,535	0,700
2680	—0,0472			9,71	0,1326	0,575	(0,835)
1580	—0,0202			5,44	0,1515	0,630	(0,94)
900	—0,0029			2,22	0,1866	0,770	(0,96)
311	0,0382	0,475	0,202	0,3265	0,2676		
298	0,0390	0,465	0,212	0,246	0,2828		
123,5	0,0613	0,465	0,325	0,1455	0,3123		
80,0	0,0723	0,465	0,406	0,1313	0,3131		
56,0	0,0808	0,450	0,506				

рялась статическим методом, предложенным Н. А. Купиной и А. А. Ра[вделем] [14]. Для наиболее крепких растворов поправка на упругост[ь] пара раствора не превышала 1 mV.

Обсуждение результатов

Для определения константы диссоциации хлористого водорода в чисто[м] бутаноле уже нельзя пользоваться законом разбавления Оствальда, ка[к] это было сделано в случае раствора HCl в смесях бутанола с гексаном. Дл[я] этой цели можно попытатьс[я] использовать полученные дан[ные] по э. д. с. цепи Pt(H_2) | HC[l] в бутаноле | AgCl — Ag. Элек[т]родвижущая сила такого эле[мента] равна

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln c - \frac{2RT}{F} \ln \alpha f_\pm \quad (1)$$

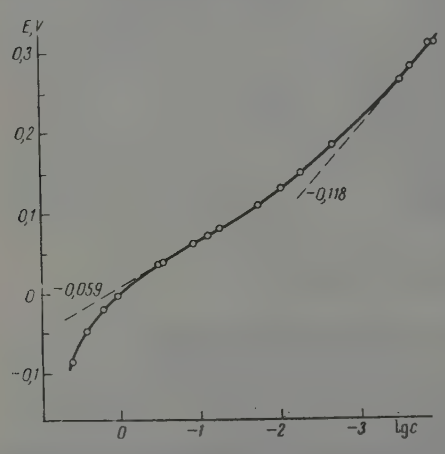


Рис. 2. Электродвижущая сила цепи Pt(H_2) | HCl в бутаноле | AgCl — Ag, 25°

где $f_\pm$ — средний ионный коэф[фициент] активности. Использу[я] выражение для термодинами[ческой] константы диссоциаци[и]

$$K_д = \frac{\alpha^2 c f_\pm^2}{(1-\alpha) f_{HCl}}, \quad (2)$$

можно вместо уравнения (1) написать тождественное выра[жение]:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln c - \frac{RT}{F} \ln (1-\alpha) f_{HCl}, \quad (3)$$

где f_{HCl} — коэффициент активности недиссоциированной части элек[тролита]. Разности стандартных потенциалов E^0 и $E^{0'}$ связаны друг с друго[м] соотношением

$$E^0 = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln K_д \quad (4)$$

Согласно уравнению (1), в области малых концентраций, когда $\alpha \approx 1$ [и] $f_\pm \approx 1$, зависимость E от lg$c$ должна представлять собой прямую, имею[]щую наклон — 0,118. Опыт показывает, что при $c < 3 \cdot 10^{-4}$ M указан[]

...я линейная зависимость действительно осуществляется, причем наклон ...рямой в точности совпадает с теоретической величиной (рис. 2).

Экстраполируя эту прямую на $\lg c = 0$, можно найти значение $E^0 =$ $-0{,}1430$ V. Эта величина довольно сильно отличается от значения 0,132 V, найденного Н. А. Измайловым и В. В. Александровым путем ...страполяции данных, относящихся к более концентрированным растворам. Такое расхождение свидетельствует о неудовлетворительности существующих способов экстраполяции данных по э. д. с., основанных на ...енке коэффициентов активности по модифицированным формулам ...ории Дебая — Хюккеля. Надежные значения E^0 для систем со средней диэлектрической проницаемостью, по-видимому, ...огут быть получены только при помощи данных для очень разбавленных растворов.

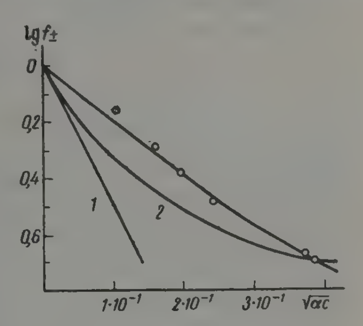


Рис. 3. Зависимость среднего ионного коэффициента активности HCl в бутаноле от ионной концентрации. *1* — предельный закон Дебая и Хюккеля; кривая *2* — второе приближение теории Дебая и Хюккеля ($a = 6{,}6$ Å)

В области средних концентраций на ...ривой $E - \lg c$ имеется еще один линейный участок с наклоном, равным $-0{,}059$. ...равнение (3) показывает, что такому ...астку должно соответствовать неизменное значение степени диссоциации и равенство $f_{HCl} = 1$. Степень диссоциации при ...их концентрациях можно рассчитать по ...особу Шидловского [15] из данных по ...ектропроводности растворов HCl в бутаноле [1]. Этот способ основан на применении теории Онзагера. В области ...рямолинейного участка на кривой рис. 2 ...ссчитанные значения α почти не изменяются с концентрацией, что в известной мере можно рассматривать как подтверждение расчета. Зная степень диссоциации HCl, легко по уравнению (3) вычислить величину ...$' = -0{,}0085$ V и по уравнению (4) найти константу диссоциации, ...$_д = 5 \cdot 10^{-3}$.

Теперь представляется возможным по уравнению (3) рассчитать степень диссоциации хлористого водорода в менее концентрированных рас...ворах ($c < 5 \cdot 10^{-2}$), где метод Шидловского приводит к очень неточным ...езультатам.

При помощи уравнения (1) или (2) можно получить средние ионные ...эффициенты активности $f_\pm$ при тех концентрациях, для которых известна ...епень диссоциации. Найденные значения $f_\pm$ приведены в таблице и ...а рис. 3 представлены в виде функции от $\sqrt{\alpha c}$. Прямая *1* на этом рисунке ...твечает предельному закону Дебая — Хюккеля, кривая *2* — второму при...лижению этой теории при «среднем ионном диаметре», равном 6,6 Å. ...ба варианта теории не подтверждаются экспериментом, что не вызывает ...дивления, так как диэлектрическая проницаемость бутанола достаточно ...ала.

При концентрациях, превышающих 0,5 M, кривая $E - \lg c$ начинает ...тклоняться от прямой (рис. 2), что, по-видимому, является следствием ...зменения коэффициента активности недиссоциированной части HCl. ...пыт показывает, что упругость пара HCl над крепкими растворами бы...тро возрастает с ростом концентрации. Это свидетельствует об увеличении ...$_{HCl}$. Ориентировочная оценка показала, что в 4,15 M растворе значение ...$_{HCl}$ близко к шести.

Выводы

1. Измерена э. д. с. цепи $(H_2)Pt | HCl$ в бутаноле $| AgCl — Ag$ в област[и] концентраций HCl от 10^{-4} до 4,15 M при 25°.

2. Из данных по электропроводности [1] и э. д. с. найдена констант[а] диссоциации и средние ионные коэффициенты активности $f_{\pm}$ для растворо[в] HCl в бутаноле. Показано, что первое и второе приближения теории Де[]бая — Хюккеля не могут служить для описания зависимости $f_{\pm}$ от концен[]трации в этой системе.

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
14. VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Рыжков, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 34, 762, 1960.
2. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Ж. физ. химии, 31, 2619, 1957.
3. H. Harned, D. Allen, J. Phys. Chem., 58, 191, 1954.
4. D. Feakins, C. M. French, J. Chem Soc., 2284, 2581, 1957.
5. B. H. Claussen, C. M. French, Trans. Faraday Soc., 51, 708, 1124, 1955.
6. L. M. Mukherjee, J. Phys. Chem., 58, 1042, 1954; 60, 974, 1956.
7. Oywa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 75, 160, 1047, 1954.
8. D. H. Everett, S. E. Rasmussen, J. Chem. Soc., 2812, 1954.
9. E. L. Sieckmann, E. Grundwald, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3855, 1954.
10. J. Koskikallio, Suomen kem., 30, B38, B43, 1957.
11. H. Taniguchi, G. J. Janz, J. Phys. Chem., 61, 688, 1957.
12. А. М. Сухотин, З. П. Тимофеева, Ж. физ. химии, 33, 1739, 1959.
13. H. Harned, K. Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1350, 1932.
14. Н. А. Купина, А. А. Равдель, Ж. прикл. химии, 30, 1405, 1957.
15. T. Shedlovsky, J. Franklin Inst., 225, 739, 1938.

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF HCl SOLUTIONS IN SOLVENTS WITH LOW DIELECTRIC CONSTANT VALUES. II.

E. M. Ryzhkov, A. M. Sukhotin *(Leningrad)*

Summary

The emf of the cell $Pt(H_2) | HCl$ in butanol $| AgCl — Ag$ has been measured at 25[°] for HCl concentrations ranging from 10^{-4} to 4.15 M. From the electroconductivity (1) and emf data the dissociation constant and the mean ionic activities $f_{\pm}$ have been foun[d] for butanol solutions of HCl. It has been shown that the first and second approximation[s] of Debye — Hückel's theory can not serve to describe the concentration dependenc[e] of $f_{\pm}$ in this system.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIV 1960 № 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

V. О РАВНОВЕСИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ КРИТИЧЕСКУЮ ФАЗУ

А. В. Сторонкин и А. И. Русанов

Непосредственное исследование свойств критической фазы представ-яет в экспериментальном отношении довольно сложную, а иногда и невы-олнимую задачу. Поэтому в ряде случаев пользуются косвенным методом сследования критического состояния, который состоит в изучении фаз, осуществующих с критической фазой. Так, например, измерение упруго-ти и состава пара, сосуществующего с жидкой критической фазой, позво-яет определить коэффициенты активности компонентов критической азы [1]. Свойства твердой критической фазы можно изучать по свой-твам раствора, сосуществующего с этой фазой.

Изучение гетерогенных систем, содержащих критическую фазу, яв-яется одним из самых сложных разделов термодинамической теории крити-еских явлений. Поскольку число степеней свободы n — компонентной вухфазной системы, содержащей критическую фазу, равно $n - 2$, раз-аботка этого вопроса не может быть произведена в рамках теории одно-омпонентных и бинарных систем.

В настоящей работе рассматривается общий способ описания двух-азных равновесий с участием критической фазы, а также некоторые астные случаи таких равновесий в тройных системах.

Способ описания двухфазных равновесий с частием критической фазы. Связь между переменными юбой из фаз, участвующих в двухфазном равновесии, дается обобщен-ым дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса [2]. Если мы обозна-им сосуществующие фазы индексами (1) и (2), обобщенное дифференциаль-ое уравнение Ван-дер-Ваальса в переменных первой фазы будет иметь педующий вид:

$$v_{12}dP = \eta_{12}dT + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\,\zeta_{ik}^{(1)}dx_k^{(1)}, \qquad (1)$$

це

$$\eta_{12} \equiv \eta^{(2)} - \eta^{(1)} - \sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(1)},$$

$$v_{12} \equiv v^{(2)} - v^{(1)} - \sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(1)}$$

— молярный объем; η — молярная энтропия; x_i — молярная доля -го компонента; ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса; $_{k} \equiv (\partial^2\zeta/\partial x_i\partial x_k)_{P,T}$; P — давление, T — температура, n — число компо-ентов. Аналогичный вид это уравнение будет иметь и в переменных торой фазы [индексы (1) и (2) поменяются местами].

Помимо уравнения (1), двухфазное равновесие характеризуется ра-венствами:

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)} = d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)} \quad (i = 1,2,\ldots,n-1), \qquad (2)$$

которые дают связь между переменными, относящимися к различным фазам.

Уравнения (1) и (2) выводятся из условий равновесия:

$$dT^{(1)} = dT^{(2)},\ \ dP^{(1)} = dP^{(2)},\ \ d\mu_i^{(1)} = d\mu_i^{(2)} \quad (i = 1,2,\ldots,n) \qquad (3)$$

(μ_i — химический потенциал i-го компонента), которые сохраняют свой вид и в том случае, когда одна из сосуществующих фаз является критической. Поэтому уравнения (1) и (2) годятся и для описания двухфазных равновесий с участием критической фазы. Своеобразие этого случая состоит в том, что условия (1) и (2) должны рассматриваться совместно с уравнениями, характеризующими состояние критической фазы:

$$U_{n-1}^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(\text{к})}, & \zeta_{12}^{(\text{к})}, & \ldots, & \zeta_{1,n-1}^{(\text{к})} \\ \zeta_{21}^{(\text{к})}, & \zeta_{22}^{(\text{к})}, & \ldots, & \zeta_{2,n-1}^{(\text{к})} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \zeta_{n-1,1}^{(\text{к})}, & \zeta_{n-1,2}^{(\text{к})}, & \ldots, & \zeta_{n-1,n-1}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0; \qquad (4)$$

$$V_{n-1}^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}, & \ldots, & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\right)^{(\text{к})} \\ \zeta_{21}^{(\text{к})}, & \zeta_{22}^{(\text{к})}, & \ldots, & \zeta_{2,n-1}^{(\text{к})} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \zeta_{n-1,1}^{(\text{к})}, & \zeta_{n-1,2}^{(\text{к})}, & \ldots, & \zeta_{n-1,n-1}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0. \qquad (5)$$

Верхний индекс (к) показывает, что величина относится к критической фазе.

Для написания системы дифференциальных уравнений, описывающей двухфазное равновесие с участием критической фазы, мы заменим в уравнениях (1) и (2) индекс (2) символом критической фазы (к), а уравнения (4) и (5) запишем в дифференциальной форме. Полученная система уравнений будет иметь следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} &\eta_{1\text{к}} dT - v_{1\text{к}} dP + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\text{к})} - x_i^{(1)})\,\zeta_{ij}^{(1)} dx_j^{(1)} = 0; \\ &\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial T}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial P}\right)^{(\text{к})} dP + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})} dx_i^{(\text{к})} = 0; \\ &\left(\frac{\partial V_{n-1}}{\partial T}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial V_{n-1}}{\partial P}\right)^{(\text{к})} dP + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})} dx_i^{(\text{к})} = 0; \\ &d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)} = d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})} \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1). \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Система $n + 2$ уравнений (6) полностью характеризует двухфазное равновесие в системе, содержащей критическую фазу. Исключая переменные состава одной из фаз, мы можем получить систему уравнений, характеризующую двухфазное равновесие в переменных другой фазы. Поскольку сосуществующие фазы в рассматриваемом случае сильно различаются п

оей термодинамической характеристике, полученная система уравнений дет иметь различный вид в переменных критической и некритической з. Наиболее простой вид она имеет в переменных состава критической зы:

$$\left.\begin{aligned}
&\eta_{\text{к}1}dT - v_{\text{к}1}dP + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1}\left(x_i^{(1)} - x_i^{(\text{к})}\right)\zeta_{ij}^{(\text{к})}dx_j^{(\text{к})} = 0;\\
&\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial T}\right)^{(\text{к})}dT + \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial P}\right)^{(\text{к})}dP + \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})}dx_i^{(\text{к})} = 0;\\
&\left(\frac{\partial V_{n-1}}{\partial T}\right)^{(\text{к})}dT + \left(\frac{\partial V_{n-1}}{\partial P}\right)^{(\text{к})}dP + \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})}dx_i^{(\text{к})} = 0.
\end{aligned}\right\}\qquad (7)$$

Следует отметить, что системой уравнений (7) можно пользоваться ля описания состояния критической фазы, сосуществующей с другой азой, только в том случае, когда критическая фаза содержит все компо- енты. В тех случаях, когда число компонентов критической фазы меньше бщего числа компонентов в системе, следует пользоваться системой урав- ений (6). Дело в том, что число уравнений (2), входящих в систему (6), ависит от числа компонентов, входящих в критическую фазу. При умень- ении числа компонентов критической фазы уменьшается число условий). Поэтому система уравнений (6) правильно описывает двухфазное равно- есие и в том случае, когда часть компонентов не входит в одну из фаз. исло же уравнений (7) не зависит от числа компонентов, входящих в кри- ическую фазу. Поэтому использование системы (7) приведет неизбежно неверным результатам в тех случаях, когда хотя бы один из компонентов тсутствует в критической фазе.

Кривая сосуществования критической и не- ритической фаз в тройной системе. Рассмотрим рехкомпонентную двухфазную систему, содержащую критическую фазу, будем полагать, что в критической фазе содержатся все три компонента истемы. Число степеней свободы такой системы равно единице, и, следо- ательно, геометрическое место фигуративных точек на диаграмме состоя- ия системы является кривой. Уравнение этой кривой в переменных кри- ической фазы задается системой (7), которая при $n = 3$ принимает сле- ующий вид:

$$\left.\begin{aligned}
&\eta_{\text{к}1}dT - v_{\text{к}1}dP + \varphi_1^{(\text{к}1)}dx_1^{(\text{к})} + \varphi_2^{(\text{к}1)}dx_2^{(\text{к})} = 0,\\
&\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}dT + \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}dP + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}dx_1^{(\text{к})} + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}dx_2^{(\text{к})} = 0,\\
&\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}dT + \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}dP + \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}dx_1^{(\text{к})} + \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}dx_2^{(\text{к})} = 0,
\end{aligned}\right\}\qquad (8)$$

де

$$\begin{aligned}
\varphi_1^{(\text{к}1)} &\equiv \zeta_{11}^{(\text{к})}\left(x_1^{(1)} - x_1^{(\text{к})}\right) + \zeta_{12}^{(\text{к})}\left(x_2^{(1)} - x_2^{(\text{к})}\right),\\
\varphi_2^{(\text{к}1)} &\equiv \zeta_{12}^{(\text{к})}\left(x_1^{(1)} - x_1^{(\text{к})}\right) + \zeta_{22}^{(\text{к})}\left(x_2^{(1)} - x_2^{(\text{к})}\right).
\end{aligned}$$

ривая, описываемая системой (8), расположена на критической поверх- ости тройной системы. Решая систему (8) относительно производных dT/dx_1, dP/dx_1, dx_2/dx_1, получим

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{\text{сосущ.}} = -\frac{\begin{vmatrix}
\varphi_1^{(\text{к}1)}, & -v_{\text{к}1}, & \varphi_2^{(\text{к}1)}\\
\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\\
\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}
\end{vmatrix}}{\Delta_3^{(\text{к})}};\qquad (9)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{сосущ}} = -\frac{\begin{vmatrix} \eta_{\text{к}1}, & \varphi_1^{(\text{к}1)}, & \varphi_2^{(\text{к}1)} \\ \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix}}{\Delta_3^{(\text{к})}}; \tag{10}$$

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{сосущ}} = -\frac{\begin{vmatrix} \eta_{\text{к}1}, & -v_{\text{к}1}, & \varphi_1^{(\text{к}1)} \\ \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix}}{\Delta_3^{(\text{к})}}; \tag{11}$$

$$\Delta_3^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \eta_{\text{к}1}, & -v_{\text{к}1}, & \varphi_2^{(\text{к}1)} \\ \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix}.$$

Уравнения (9), (10), (11) описывают ход проекций кривой сосуществования критической и некритической фаз тройной системы на соответствующие плоскости координат. Эти уравнения довольно громоздки и принимают простой вид только в тех точках кривой сосуществования, где меняется тип критической точки в отношении двух из величин T, P и x_2, так что величины двух производных из $(\partial U_2/\partial T)^{(\text{к})}$, $(\partial U_2/\partial P)^{(\text{к})}$, $(\partial U_2/\partial x_2)^{(\text{к})}$ становятся равными нулю.

Кривая сосуществования бинарной критической и тройной некритической фаз. Мы перейдем теперь к рассмотрению такого двухфазного равновесия, когда один из компонентов тройной системы отсутствует в критической фазе. Такой случай часто встречается на практике. Так, например, критические явления в двухкомпонентной системе кристалл — кристалл часто наблюдаются при условии сосуществования твердых фаз с маточным раствором, содержащим третий компонент. Критические явления в системе жидкость — жидкость часто наблюдаются при условии равновесия жидких фаз с газообразной фазой, содержащей компоненты (воздух), очень мало растворимые в жидких фазах и т. д.

Если в критической фазе содержатся только два компонента, уравнения (4) и (5) принимают следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} U_1^{(\text{к})} &\equiv \zeta_{11}^{(\text{к})} = 0, \\ V_1^{(\text{к})} &\equiv \left(\frac{\partial^3\zeta}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Далее, если в критической фазе тройной системы содержатся два компонента, мы не можем выразить условия сосуществования при помощи одних только переменных критической фазы и должны воспользоваться системой уравнений (6). В условии

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} = d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)}$$

аскроем дифференциалы, принимая во внимание (12):

$$\left.\begin{aligned} d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} &= -\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} dP, \\ d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)} &= -\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(1)} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(1)} dP + \zeta_{11}^{(1)} dx_1^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)} dx_2^{(1)}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

десь x_1 — молярная доля компонента, присутствующего в обеих фа-
ах, x_2 — молярная доля компонента, отсутствующего в критической
азе.

Систему (6) мы можем написать в рассматриваемом случае, учитывая
2) и (13), следующим образом:

$$\left.\begin{gathered} \eta_{1\text{к}} dT - v_{1\text{к}} dP + \varphi_1^{(1\text{к})} dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(1\text{к})} dx_2^{(1)} = 0, \\ -\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} dP = 0, \\ -\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial^3 v}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})} dP + \left(\frac{\partial^4\zeta}{\partial x_1^4}\right)^{(\text{к})} dx_1^{(\text{к})} = 0, \\ \left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(1)}\right] dT - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(1)}\right] dP + \zeta_{11}^{(1)} dx_1^{(1)} + \\ + \zeta_{12}^{(1)} dx_2^{(1)} = 0, \end{gathered}\right\} \quad (14)$$

де

$$\varphi_1^{(1\text{к})} \equiv \zeta_{11}^{(1)} \left(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(1)}\right) - \zeta_{12}^{(1)} x_2^{(1)},$$

$$\varphi_2^{(1\text{к})} \equiv \zeta_{12}^{(1)} \left(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(1)}\right) - \zeta_{22}^{(1)} x_2^{(1)},$$

$$\eta_{1\text{к}} \equiv \eta^{(\text{к})} - \eta^{(1)} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(1)} \left(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(1)}\right) + \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_2}\right)^{(1)} x_2^{(1)},$$

$$v_{1\text{к}} \equiv v^{(\text{к})} - v^{(1)} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(1)} \left(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(1)}\right) + \left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)^{(1)} x_2^{(1)}.$$

Полученная система дифференциальных уравнений (14) описывает
ривую сосуществования бинарной критической и тройной некритиче-
кой фаз. Уравнение этой кривой мы можем выразить в переменных как
ритической, так и некритической фаз.

Связь между параметрами критической фазы дается вторым и третьим
равнениями системы (14). Но эти же уравнения характеризуют ход
ритической кривой бинарной системы [3]. Следовательно, рассматри-
аемая кривая сосуществования в переменных критической фазы совпадает
 критической кривой отдельно взятой бинарной критической фазы. Мы
риходим, таким образом, к важному практическому выводу: изучение
ритического состояния бинарной фазы при условии ее сосуществования
 тройной фазой приводит к тем же результатам, что и изучение от-
ельно взятой бинарной критической фазы.

Уравнение кривой сосуществования в переменных тройной некрити-
еской фазы можно получить из первого и четвертого уравнений систе-
ы (14). Величину производной $(dP/dT)_{\text{сосущ}}$ мы будем считать заданной
о уравнению критической кривой бинарной системы и введем для нее
бозначение $(dP/dT)_{\text{к}}$. Тогда первое и четвертое уравнения системы (14)
ожно записать отдельно в виде системы линейных уравнений относи-

тельно производных $(dx_1/dT)^{(1)}_{\text{сосущ}}$ и $(dx_2/dT)^{(1)}_{\text{сосущ}}$:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1^{(1\text{к})}\left(\frac{dx_1}{dT}\right)^{(1)}_{\text{сосущ}}+\varphi_2^{(1\text{к})}\left(\frac{dx_2}{dT}\right)^{(1)}_{\text{сосущ}}&=-\eta_{1\text{к}}+v_{1\text{к}}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}}\\ \zeta_{11}^{(1)}\left(\frac{dx_1}{dT}\right)^{(1)}_{\text{сосущ}}+\zeta_{12}^{(1)}\left(\frac{dx_2}{dT}\right)^{(1)}_{\text{сосущ}}&=-\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}-\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(1)}\right]+\\ &+\left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}-\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(1)}\right]\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}}.\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

Определитель системы (15) является положительной величиной согласно условиям устойчивости:

$$\Delta_2^{(1)}\equiv\begin{vmatrix}\varphi_1^{(1\text{к})}, & \varphi_2^{(1\text{к})}\\ \zeta_{11}^{(1)}, & \zeta_{12}^{(1)}\end{vmatrix}=x_2^{(1)}\left[\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)}-(\zeta_{12}^{(1)})^2\right]>0.$$

Решая систему (15) относительно производных $(dx_1/dT)^{(1)}_{\text{сосущ}}$ и $(dx_2/dT)^{(1)}_{\text{сосущ}}$, получим следующие выражения:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)^{(1)}_{\text{сосущ}}=-\frac{\begin{vmatrix}\eta_{1\text{к}}, & \varphi_2^{(1\text{к})}\\ \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}-\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(1)}, & \zeta_{12}^{(1)}\end{vmatrix}}{\Delta_2^{(1)}}+\frac{\begin{vmatrix}v_{1\text{к}}, & \varphi_2^{(1\text{к})}\\ \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}-\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(1)}, & \zeta_{12}^{(1)}\end{vmatrix}}{\Delta_2^{(1)}}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}};\quad(16)$$

$$\left(\frac{dx_2}{dT}\right)^{(1)}_{\text{сосущ}}=-\frac{\begin{vmatrix}\varphi_1^{(1\text{к})}, & \eta_{1\text{к}}\\ \zeta_{11}^{(1)}, & \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}-\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(1)}\end{vmatrix}}{\Delta_2^{(1)}}+\frac{\begin{vmatrix}\varphi_1^{(1\text{к})}, & v_{1\text{к}}\\ \zeta_{11}^{(1)}, & \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}-\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(1)}\end{vmatrix}}{\Delta_2^{(1)}}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}}.\quad(17)$$

Опыт говорит о том, что в случае жидкой бинарной критической фазы абсолютная величина производной $(dP/dT)_{\text{к}}$ имеет обычно очень большое значение ($\sim 10\div 100$ *атм/град*). В еще большей мере это справедливо для кристаллической критической фазы бинарной системы. Поэтому при рассмотрении таких фаз первым слагаемым правой части (16) и (17) можно пренебречь по сравнению со вторым. Полученные уравнения будут описывать ход кривой сосуществования на значительном ее протяжении, но они будут терять свою силу вблизи точек экстремумов давления, где меняется тип критической точки в отношении температуры. В последнем случае, наоборот, производная $(dP/dT)_{\text{к}}$ стремится к нулевому значению и мы можем отбросить второе слагаемое в правой части (16) и (17).

Поскольку определитель $\Delta_2^{(1)}$ может стать равным нулю только на границе устойчивости первой фазы, обращение в нуль производных $(dT/dx_1)^{(1)}_{\text{сосущ}}$ и $(dT/dx_2)^{(1)}_{\text{сосущ}}$, как это видно из (16) и (17), неизбежно вызывает обращение в нуль производной $(dT/dP)_{\text{к}}$ и, следовательно, свидетельствует об изменении типа критической точки в отношении давления [3]. Аналогичным образом обращение в нуль производных $(dP/dx_1)^{(1)}_{\text{сосущ}}$ и $(dP/dx_2)^{(1)}_{\text{сосущ}}$ свидетельствует об изменении типа критической точки в отношении температуры.

Выводы

1. Дан общий подход к исследованию двухфазных равновесий с участием критической фазы.

2. Рассмотрены уравнения сосуществования критической и некритической фаз в тройной системе и обсужден случай сосуществования бинарной критической и тройной некритической фаз.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ, № 16, 99, 1958.
2. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, Л., 1948.
3. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ, № 22, 120, 1957.

THERMODYNAMIC THEORY OF CRITICAL PHENOMENA IN THREE COMPONENT SYSTEMS.

V. EQUILIBRIUM IN HETEROGENEOUS SYSTEMS CONTAINING THE CRITICAL PHASE

A. V. Storonkin, A. I. Rusanov *(Leningrad)*

Summary

A general procedure is examined for describing two phase equilibria with partici-ion of the critical phase in multicomponent systems. An equation has been derived the coexistence of critical and non-critical phases in a ternary system. The case been discussed of the coexistence of binary critical and ternary non-critical phases.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ
II. К МЕХАНИЗМУ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ф. Г. Эльдаров

Полученный к настоящему времени экспериментальный материал п неводным [1] и водным растворам солей [2—4] дает возможность в настоя-щей работе рассмотреть механизм теплопередачи в этих растворах н основе теории, разработанной для случая однокомпонентных жидкостей

Из существующих теоретических работ по теплопроводности жидкосте наиболее перспективными, с нашей точки зрения, являются работы основывающиеся на явлении передачи тепла акустическими волнами поскольку тепловые явления в веществе сопровождаются местными флук туациями плотности, которые в действительности являются реальным акустическими волнами.

Рассматривая тепловое состояние жидкости, как хаотическое движе ние и накладывающиеся на него флуктуационные колебания ансамбля, подчиняя эти колебания уравнению случайных перемещений, А. С. Пред водителев [5] теоретически обосновал формулу для теплопроводност жидкостей, которая эмпирически была ранее найдена Вебером

$$\lambda = AC_p\rho^{4/3}M^{-1/3}, \qquad (1$$

где A — некоторая величина, не зависящая от природы жидкости, н являющаяся функцией температуры; C_p — теплоемкость; ρ — плотность M — молекулярный вес жидкости.

Н. Б. Варгафтиком и Ю. П. Осьмининым [3] было предложен использовать это соотношение для описания поведения теплопроводност водных растворов электролитов в зависимости от концентрации. При это они полагали, что степень ассоциации воды и водных растворов электроли тов близки друг другу. Это соотношение:

$$\lambda_э = \lambda_в \frac{C_{pэ}}{C_{pв}} \cdot \left(\frac{\rho_э}{\rho_в}\right)^{4/3} \left(\frac{M_в}{M_э}\right)^{1/3}, \qquad (2$$

находится в удовлетворительном согласии с опытом.

Соотношение (2) имеет ряд преимуществ по сравнению с эмпири ческой формулой Риделя [2]:

$$\lambda_э = \lambda_в + \sum \alpha_i c_i,$$

где $\lambda_э$ и $\lambda_в$ — теплопроводность электролита и воды; c_i — молярная кон центрация (*моль/л*); α_i — коэффициенты, характеризующие ионы. Дей ствительно, в нашей работе [1] было показано, что коэффициенты α_i за висят не только от иона, но и от природы самого растворителя. Эт обстоятельство сильно ограничивает применимость соотношения Ридел в отношении теплопроводности электролитов. Кроме того, самим Ридел было показано, что его соотношение не в состоянии удовлетворительн объяснить рост теплопроводности водных растворов щелочей NaOH

ОН и кислот в зависимости от концентрации. Однако соотношение не содержит в себе объяснения этих явлений.

Обобщая формулу (2) для случая любого растворителя, мы проверили применимость соотношения (2) для неводных растворов, используя наши экспериментальные данные по теплопроводности, теплоемкости и плотности [1].

Представленное на рис. 1—3 сравнение опытных (сплошные линии) и вычисленных (пунктирные линии) значений показывает, что соотношение

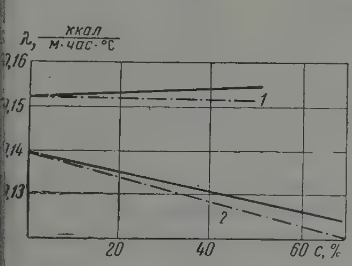


Рис. 1. Теплопроводность системы при 25°: *1* — этиловый спирт — $ZnCl_2$; *2* — ацетон — $SbCl_3$

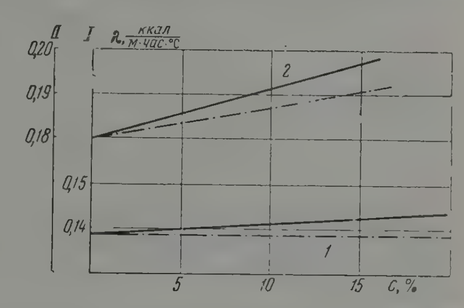


Рис. 2. Теплопроводность системы при 25°: *1* — ацетон — $ZnCl_2$; *2* — метиловый спирт — NH_4NO_3

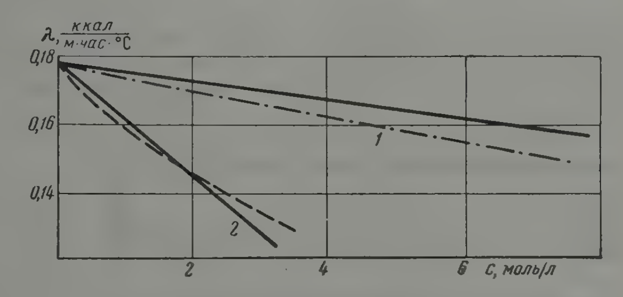


Рис. 3. Теплопроводность систем при 25°: *1* — метиловый спирт — $SbCl_3$; *2* — метиловый спирт CdJ_2

(2) верно отражает зависимость теплопроводности от концентрации для неводных растворов солей. Наибольшее отклонение вычисленных по формуле (2) значений теплопроводности от опытных не превосходит 5%.

Температурная зависимость теплопроводности жидкостей хорошо описывается известным соотношением [6] $\lambda = B\rho^{4/3}$, где B — постоянная величина. Нами рассмотрена применимость этого соотношения на примере системы CH_3OH — CdJ_2 .Выбор указанной системы основывался на том, что в ней отчетливо выявлялись характерные черты концентрационной зависимости теплопроводности всех неводных растворов электролитов. Соотношение $\lambda = B\rho^{4/3}$ было рассмотрено в более общем виде, а именно: $\lg \lambda = \lg B + \beta \lg \rho$. Температурная зависимость плотности растворов для различных концентраций определялась пикнометрическим методом. Наклоны построенных прямых [в координатах $\lg \lambda(t)$ и $\lg \rho(t)$] дают следующие значения для β; для растворов с концентрацией до 40% $\beta = 4/3$, для растворов более высокой концентрации значения β уменьшаются до ,8 (при 60%) (табл. 1). Таким образом, соотношение $\lambda = B\rho^{4/3}$ хорошо описывает температурную зависимость теплопроводности неводных растворов солей не особенно высокой концентрации.

Таблица 1

Весовая концентр. %	Температура, °С	Плотность, г/см³	lg ρ	lgλ	β
28,6	25	1,057	0,02407	1,2135	1,33
	30	1,051	0,02160	1,2101	
	40	1,041	0,01745	1,2030	
	50	1,029	0,01242	1,1962	
	59	1,016	0,00689	1,1895	
57,4	25	1,588	0,20085	1,1303	0,8
	30	1,582	0,19921	1,1287	
	40	1,569	0,19562	1,1255	
	50	1,554	0,19145	1,1222	
	59	1,533	0,18554	1,11889	

Определенный интерес представляет проверка соотношения Бридж мена [7] для теплопроводности растворов электролитов, которое уста навливает связь между теплопроводностью и скоростью распространени звука u:

$$\lambda = 3ku\delta^{-2}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, δ — среднее расстояние между молеку лами.

При сопоставлении опытных данных по теплопроводности жидкосте с вычисленными по уравнению (3) для некоторых веществ обнаруживаетс большое расхождение (до 15—20%). Можно было бы объяснить эти расхож

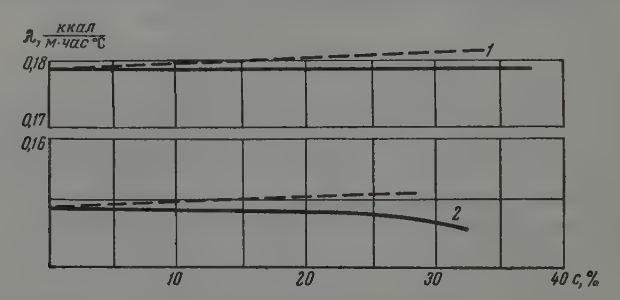


Рис. 4. Теплопроводность систем: *1* — метиловый спирт NaJ; *2* — этиловый спирт NaJ. Пунктирные линии начерчены согласно формуле (4)

дения тем, что в жидкостях распространение тепловых волн происходи не со скоростью звука, а со скоростью гиперзвука. Однако наши вычисле ния теплопроводности некоторых жидкостей по формуле (3) с учетом не большой дисперсии скорости звука [8] в них не дали положительног ответа на этот вопрос (табл. 2). Однако соотношение (3) качественно хорош описывает явления теплопроводности жидкостей.

Из соотношения (3) для теплопроводности растворов электролито $\lambda_э$ получим выражение:

$$\lambda_э = \lambda_р \frac{u_э}{u_р} \left(\frac{\delta_э}{\delta_р}\right)^{-2}, \quad (4)$$

где $\lambda_р$ — теплопроводность растворителя; $\delta_р$ и $\delta_э$ — межмолекулярны расстояния растворителя и электролита; $u_р$ и $u_э$ — скорости звука

Теплопроводность жидкостей при 20° С

Вещество	Молек. вес M	Плотность, $г/см^3$	Среднее расстояние между молекулами, Å	Скорость гиперзвука, $м/сек$	Скорость ультразвука, $м/сек$	Дисперсия звука $\frac{\Delta u}{u} \cdot 10^2$	Теплопроводность, $ккал/м \cdot час \cdot °C$			$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{эксп}}\right)_{зв}$, %	$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{эксп}}\right)_{гип}$, %
							$\lambda_{гип}$	$\lambda_{зв}$	$\lambda_{эксп.}$		
Бензол	78	0,879	3,57	1470	1324	10	0,135	0,122	0,125	8	—2
Сероуглерод	76	1,263	4,63	1265	1158	8,8	0,151	0,138	0,137	10	0,7
Четыреххлористый углерод	154	1,595	3,40	1040	920	12	0,0915	0,081	0,087	5,2	—6,9
Толуол	92	0,867	3,2	1314	1324	0	0,1085	0,1095	0,118	—7,6	7,8
Ацетон	58	0,792	4,08	1190	1190	0	0,1255	0,1255	0,139	—9,4	—9,4
Уксусная кислота	60	1,049	4,8	1140	1140	0	0,123	0,123	0,140	—12	—12

Таблица 3

Теплопроводность водных растворов солей по формулам (4) и (5)

Соль	Весовая конц., %	Плотность раствора, $г/см^3$	Молярная доля соли	$M_э$	$\left(\frac{\delta_p}{\delta_э}\right)^2$	$\frac{C_э}{C_p}$	$1 - \frac{\varkappa_э}{\varkappa_p}$, %	$\frac{\lambda_{эксп}}{\lambda_э}$ по формуле [4]	$\lambda_э$ по формуле [5]	$\lambda_{эксп}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{эксп}} \cdot 10^2$
NaCl	25	1,195	0,0885	21,6	1,00	1,20	42	0,96	0,495	0,493	+0,4
KCl	25	1,163	0,0745	22,2	0,96	1,125	32,5	0,905	0,466	0,471	—2,3
$NaNO_3$	25	1,19	0,066	22,4	0,96	1,12	33,5	0,89	0,460	0,494	—6,8
KBr	25	1,218	0,048	23	0,96	1,04	24	0,88	0,453	0,460	—1,5
KNO_3	25	1,162	0,056	22,7	0,945	1,08	26	0,89	0,460	0,480	—4,2
KJ	25	1,227	0,0348	23,2	0,96	0,995	17	0,875	0,450	0,460	—2,2
LiCl	9	1,056	0,020	18,6	1,00	1,09	20	0,98	0,505	0,496	+1,8
LiBr	13	1,091	0,030	20,1	0,97	1,02	15	0,91	0,470	0,485	—3,1
NaBr	13	1,115	0,0254	20,1	1,00	1,03	16	0,95	0,490	0,490	0
NaJ	14	1,1174	0,0168	20,2	1,00	1,00	11	0,96	0,495	0,490	+1
$BaCl_2$	17	1,179	0,0174	21,3	1,00	1,035	23	0,91	0,470	0,500	—6

чистом растворителе и растворе. В формуле (4) $\delta_э = \sqrt{M_э/\rho_э N}$, где ρ и $M_э$ — плотность и эквивалентный молекулярный вес раствора; $M_э =$ $= M_p x + M_c(1-x)$, где M_p и M_c — молекулярные веса растворителя соли; x — молекулярная доля растворителя. В литературе, к сожале нию, почти отсутствуют экспериментальные данные по скорости звук в неводных растворах электролитов. В работе [9] приводятся опытны данные по скорости звука для растворов NaJ в трех растворителях в метаноле, этаноле и в изопропиловом спирте. Автор [9] на основе свои данных приходит к заключению, что в отличие от водных раствор электролитов неводные растворы электролитов ведут себя, как смес органических жидкостей.

Пользуясь данными [9] по скорости звука, мы по соотношению (4 вычислили значения теплопроводности в зависимости от концентрац для двух систем: метанол — NaJ и этанол — NaJ (рис. 4). Сравнения опыт ных и вычисленных значений теплопроводности этих систем показываю наличие хорошего согласия между ними.

Однако вычисление, произведенное нами согласно (4) для водны растворов солей, дает систематически завышенные значения теплопровод ности по сравнению с опытными данными (табл. 3).

Нам кажется, что эти отклонения связаны со следующим обстоятель ством. При оценке межмолекулярного расстояния $\delta_э$ предполагается рав номерное распределение молекул растворителя и соли по всему объему раствора. Однако известно, что аномально резкое возрастание скорост звука в водных растворах солей обусловлено электрострикционным явлениями в них. Вследствие этого по мере увеличения концентраци растворенного вещества все большее и большее количество воды подвер гается высоким давлениям электрострикционного происхождения. При этом понижение сжимаемости электролитов происходит без существенного изменения объема, что приводит к увеличению среднего расстояния между сольватированными комплексами электролита и молекулами воды.

Для оценки влияния вышеуказанного эффекта мы исходили из извест ной модели электролита [10, 11], как двух вставленных друг в друга структур: растворитель и ионная решетка, причем обе структуры зани мают весь объем. Такая модель, конечно, весьма приблизительна, однако она в некоторых случаях отражает основные черты явлений, происходящих в электролитах. Затем, основываясь на методах расчета ионного кристалла [12], можно легко получить соотношение, связывающее изменение сжимае мости раствора с изменением среднего межмолекулярного расстояния С учетом этого фактора нами получено полуэмпирическое соотношение для теплопроводности водных растворов электролитов:

$$\lambda_э = \lambda_p \frac{u_э}{u_p} \left(\frac{\delta_p}{\delta_э}\right)^2 (1 - 2\Delta), \quad (5)$$

где $\Delta = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{\varkappa_э}{\varkappa_p}\right)$, $\varkappa_э$; $\varkappa_p$ — сжимаемость раствора и растворителя.

Проверка выполнимости соотношения (5) для водных растворов элект ролитов показывает удовлетворительное соответствие между вычислен ными и опытными данными (табл. 3). Необходимые для расчета данные взяты из работ [13, 14].

Выводы

1. Теплопроводность неводных растворов электролитов и их темпе ратурная зависимость удовлетворительно описываются формулой Вебера — Предводителева.

2. Рассмотрена применимость соотношения Бриджмена для расчета теплопроводности растворов электролитов. Для неводных растворов

лей получается удовлетворительное согласие между опытными и вычисленными результатами. Для водных растворов электролитов в формулу риджмена необходимо ввести поправку, связанную с учетом электрорикционных явлений в водных растворах электролитов.

Дагестанский филиал Академии наук СССР
Институт физики
Махачкала

Поступила
23.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

. Ф. Г. Эльдаров, Ж. физ. химии, **32**, 2443, 1958.
. L. Riedel, Chem.-Ingr.-Techn., **22**, 54, 1950; **23**, 59, 1951.
. Н. Б. Варгафтик и Ю. П. Осьминин, Теплоэнергетика, **7**, 11, 1256.
. А. Ф. Капустинская и И. И. Рузавин, Ж. физ. химии, **29**, 2922, 1955; **30**, 548, 1956.
. А. С. Предводителев, Ж. физ. химии, **22**, 339, 1948.
. Н. Б. Варгафтик, Диссертация. ЭНИН АН СССР, 1951.
. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., 1935.
. И. Л. Фабелинский, Успехи физ. наук. **63**, 355, 1957.
. Л. Б. Чимитдорожиев. Применение ультраакустики к исследованию вещества, вып. 6, стр. 69, Изд-во МОПИ, 1958.
. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников, Вестн. ЛГУ, № 10, 1958.
. Б. Б. Кудрявцев. Акустический журнал, **2**, вып. 2, 1956.
. Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, ИЛ, М., 1947.
. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, М.— Л., 1952.
. А. Пасынский, Ж. физ. химии, **11**, 606, 1938.

THERMAL CONDUCTIVITY OF NON-AQUEOUS SALT SOLUTIONS

II. MECHANISM OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF ELECTROLYTES

F. G. El'darov *(Makhach-Kala)*

Summary

The mechanism of the thermal conductivity of electrolyte solutions has been amined in the light of earlier existing theoretical deductions for the case of one mponent liquids.

Modified Weber — Predvoditelev and Bridgman correlations have been discussed. comparison of experimental and calculated values for the thermal conductivity of n - aqueous electrolyte solutions showed them to be in good agreement with each ner.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ В СИСТЕМАХ ЦИКЛОГЕКСАН — ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА И ЦИКЛОГЕКСАН — ЗАКИСЬ АЗОТА

И. Р. Кричевский и Г. А. Сорина

Исследования фазовых равновесий жидкость — газ проводили политермическим методом [1]. Циклогексан очищался от непредельных соединений, циклогексанона и бензола адсорбцией их на силикагеле и перегонялся над прокаленным хлористым кальцием.

Коэффициент преломления циклогексана $n_D^{20} = 1,4263$ совпал с литературными данными [2]. Совпала и температура кипения: 80,1° С при 744 *мм* рт. ст. [3].

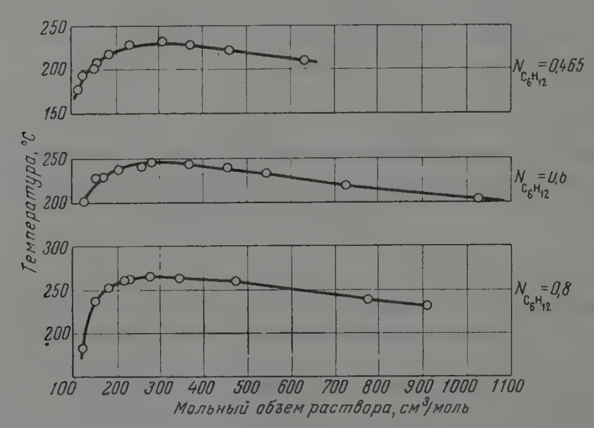


Рис. 1. Диаграмма $v - t$ при $N = \text{const}$ для систем циклогексан — двуокись углерода, циклогексан — закись азота

Баллонные двуокись углерода и закись азота сушили над ангидроном, конденсировали жидким азотом, откачивали и затем испаряли в эвакуированные колбы. В них и хранились очищенные газы.

Методом запаянных ампул [4] была исследована зависимость мольного объема v от температуры t при трех значениях мольной доли N циклогексана: 0,8; 0,6 и 0,465 (рис. 1).

Для каждого состава были найдены значения критических температур и объемов. Критические параметры чистых компонентов взяты из сводки [5].

По экспериментальным кривым $t - v$ были построены изотермы $v - N$ для температур от 200 до 260° через каждые десять градусов (рис. 2).

Данные для системы циклогексан — двуокись углерода и циклогексан — закись азота совпали, что можно объяснить равенством молекулярных весов двуокиси углерода и закиси азота и близостью их критических параметров.

Располагая диаграммой $v - N$ при t=const, авторы могли измерить дав-
ия (p), составы и мольные объемы сосуществующих фаз при различных
пературах [1].

Интерполированные данные сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

терполированные данные p, v, t, N системы циклогексан — двуокись углерода

атм	Жидкая фаза		Газовая фаза	
	$N_{C_6H_{12}}$	v, см³/моль	$N_{C_6H_{12}}$	v, см³/моль
		200°		
,2	1,000	146	1,000	2250
,0	0,967	140	0,730	1440
,0	0,925	135	0,572	977
,0	0,880	133	0,465	760
,0	0,835	130	0,393	620
,0	0,725	125	0,308	405
,0	0,620	125	0,307	285
,0 кр	0,430	150	0,430	150
		210°		
,5	1,000	150	1,000	1897
,0	0,980	148	0,827	1427
,0	0,940	145	0,658	977
,0	0,897	140	0,545	745
,0	0,857	135	0,462	605
5,0	0,755	130	0,357	407
,0	0,647	130	0,360	273
1,0 кр	0,467	164	0,467	164
		220°		
3,0	1,000	154	1,000	1603
,0	0,949	144	0,740	955
,0	0,907	140	0,632	742
,0	0,865	135	0,540	600
4,0 кр	0,513	168	0,513	168

p, атм	Жидкая фаза		Газовая фаза	
	$N_{C_6H_{12}}$	v, см³/моль	$N_{C_6H_{12}}$	v, см³/моль
		230°		
20,7	1,000	160	1,000	1347
30,0	0,963	153	0,815	897
40,0	0,925	150	0,697	698
50,0	0,885	146	0,607	575
70,0	0,805	145	0,500	420
90,0	0,713	148	0,473	235
105,5 кр	0,563	177	0,563	177
		240°		
24,0	1,000	166	1,000	1123
30,0	0,978	163	0,905	917
40,0	0,935	160	0,770	670
50,0	0,890	157	0,675	545
70,0	0,795	157	0,565	380
96,0 кр	0,625	197	0,625	197
		250°		
27,9	1,000	175	1,000	929
40,0	0,942	170	0,825	617
50,0	0,893	170	0,735	495
60,0	0,840	172	0,677	400
70,0	0,788	180	0,645	330
83,0 кр	0,700	215	0,700	215
		260°		
31,3	1,000	186	1,000	757
40,0	0,955	185	0,890	549
50,0	0,898	190	0,798	650
60,0	0,843	202	0,750	365
69,0 кр	0,787	235	0,787	233

Таблица 2

Критические параметры системы циклогексан — двуокись углерода

C_6H_{12}	t, °C	p, атм	v, см³/моль	$N_{C_6H_{12}}$	t, °C	p, атм	v, см³/моль
,000	31,0	72,9	94	0,625	240,0	95	204
,157	100,0	138	98	0,660	245,0	89	209
,280	150,0	148	120	0,800	262,0	66	234
,430	200,0	125	158	1,000	280,0	40,0	308
,513	220,0	117	178				

Упругость пара чистого циклогексана и его ортобарические мольные ьемы взяты соответственно из [3] и [6].

Для системы циклогексан — закись азота вторую часть исследований ределение давлений) не проводили из-за опасения взрыва.

Обсуждение результатов

В жидком состоянии циклогексан и двуокись углерода (закись азот[а]) неограниченно смешиваются друг с другом.

Критическая кривая $t - N$ монотонно меняется от критической темпе[ратуры] одного компонента до критической температуры другого ком[понента]. Так как критические температуры компонентов сильно отлича[ются], то на критической кри[вой] $p - N$ имеется макси[мум] по давлению.

Авторы на примере систе[мы] циклогексан — двуокис[ь] углерода обратили внимани[е] на одну интересную законо[мерность], которой дали на[зв]ание правила совпадени[я] линий нод.

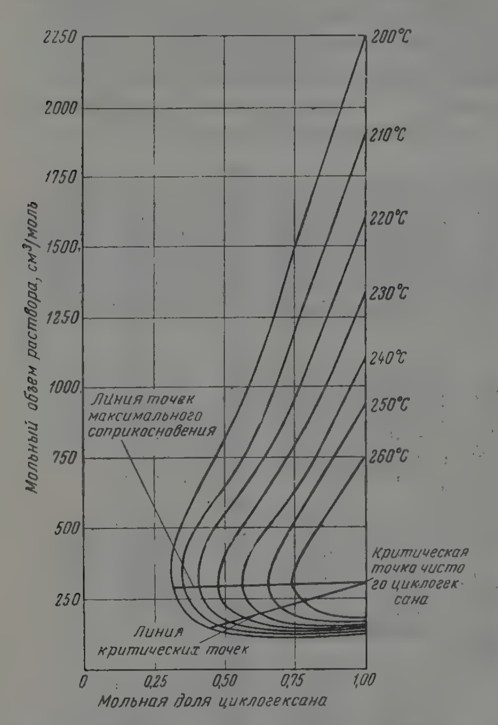


Рис. 2. **Диаграмма** $v - N$ **при** $t = \text{const}$ **для** систем C_6H_{12}— CO_2, C_6H_{12}— N_2O

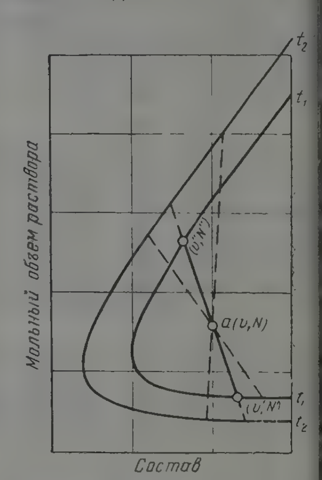


Рис. 3. **Диаграмма** $v - N$ **дл[я] объяснения правила совпаде[]ния линий нод**

На рис. 3 представлены две изотермы в координатах $v - N$. Пуст[ь] точка a, координаты которой v и N, принадлежит к гетерогенной област[и] обеих изотерм. Через эту точку для каждой изотермы проходит линия нод. Пусть для изотермы t_1 линия нод пересекает пограничную изотерму в точ[]ках с координатами N'', v'' и N', v'.

Ставится вопрос: под каким наклоном должна пройти линия нод дл[я] изотермы t_2 через точку a? В случае системы циклогексан—двуокись угле[]рода авторы обнаружили, что при переходе от одной температуры к друго[й] не происходит изменения наклона линий нод (рис. 4), проходящих чере[з] любую фигуративную точку. Другими словами, линии нод совпадают дл[я] всех изотерм. Давления на совпавших линиях нод при различных темпе[]ратурах, конечно, различны. Для чистых веществ такое совпадение сам[о] собою разумеется.

Можно показать термодинамически, что совпадение линий нод проис[]ходит тем точнее, чем ближе фигуративная точка расположена в критиче[]ской точке при данной температуре.

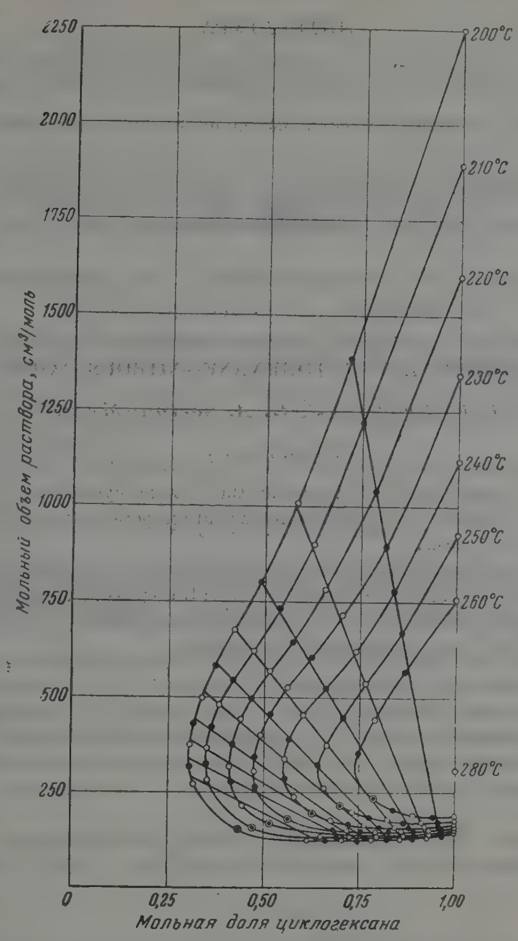


Рис. 4. Общая диаграмма $v - N$ с линиями нод для системы C_6H_{12}— CO_2

Авторы предполагают проверить правило совпадения линий нод на ·еющихся в литературе данных.

Авторы приносят благодарность Г. Д. Ефремовой за предоставление ·аратуры для измерения давления сосуществующих фаз.

Выводы

1. Политермическим методом исследованы фазовые равновесия жид·сть — газ в системах циклогексан — двуокись углерода и циклогексан— ·ись азота при температурах от 200 до 260°С и при давлениях до 150 *атм*

2. Для системы циклогексан—двуокись углерода обнаружена закономер·ть (правило совпадений линий нод), заключающаяся в том, что линия ·, проходящая через заданную фигуративную точку, не изменяет своего ·правления при переходе от одной температуры к другой.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
5.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и Г. А. Сорина, Ж. физ. химии, 33, 1151, 195
2. Sj. Kaarsemaker a. J. Coops, Recueil trav. chim., Pays—Bus 71, 26 1952.
3. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, М 1949.
4. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. х мии, 31, 2711, 1957.
5. K. A. Kobe a. R. Lynn, Jr. Chem. Rev., 52, 117, 1953.
6. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Bd. I, 276, 1923.

GAS—LIQUID PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS CYCLOHEXANE—CARBO DIOXIDE AND CYCLOHEXANE—NITROUS OXIDE

I. R. Krichevskii, G. A. Sorina *(Moscow)*

Summary

Gas — liquid phase equilibria studies in the systems cyclohexane—carbon dioxi and cyclohexane — nitrous oxide have been made at temperatures from 200 to 260° C a pressures up to 150 atm.

A correlation has been found for the system cyclohexane — carbon dioxide (rule of n dal line coincidence) according to which the nodal lines passing through a predetermin figurative point on the molal volume — molal fraction diagram do not change their dire tion on passing from one temperature to another.

О ВЛИЯНИИ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ

Ан. Н. Несмеянов, Н. Э. Хандомирова, В. Д. Виленский, Е. А. Бирин и Е. А. Борисов

Наиболее распространенными методами определения малых давлений ра (ниже 1 *мм* рт. ст.) являются методы испарения с открытой поверхсти Лэнгмюра [1] и истечения пара через малое отверстие — эффузионй метод Кнудсена [2].

В обоих методах давление пара рассчитывается из скорости испарения формуле:

$$p = 17{,}14\, G \sqrt{\frac{T}{M}}\ \text{мм}, \qquad (1)$$

G — скорость испарения *г/см² сек*; T — температура в градусах Кельна; M — молекулярный вес исследуемого вещества в парообразном тоянии.

При использовании метода Лэнгмюра в знаменатель вводится коэффиент Лэнгмюра α [2, 3], который характеризует отклонение измеренной орости испарения от вычисленной из давления насыщенного пара по рмуле (1). Этот коэффициент зависит от трех основных факторов: сова пара над конденсированной фазой [4], энергетического состояния верхности, наличия на поверхности окисных или других посторонних енок [5].

В методе Кнудсена коэффициент испарения входит в виде поправки на асыщенность пара в эффузионной камере [6] в формулу:

$$\frac{p'}{p} = \frac{1}{1 + aK/\alpha s} \qquad (2)$$

p' — измеренное давление; p — давление насыщенного пара, вычисле по формуле (1); a — площадь эффузионного отверстия; s — поверхность, которой происходит испарение; K — коэффициент Клаузинга.

Сравнение данных по давлению пара, полученных методами Кнудсена Лэнгмюра, может служить одним из способов определения α. Однако зница в значениях давления пара, полученных обоими методами, может висеть и от других причин; например, охлаждение поверхности при льших скоростях испарения ведет к значительному уменьшению скости испарения [5].

Метод изотопного обмена [7] вследствие отсутствия этого явления, а кже ряда других ошибок, позволяет вычислить коэффициент α путем авнения данных по давлению пара, полученных обменом с открытых верхностей и через малое отверстие, с большой степенью точности.

В данной работе исследовалось влияние одного из вышеуказанных факров, а именно, окисных пленок на скорость испарения и коэффициент α.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны металлические цинк, кадмий, риллий и свинец. Скорость испарения и давление насыщенного пара цинка, кадмия свинца измерялась методом изотопного обмена с использованием в качестве индикаров радиоактивных изотопов Zn^{65}, Cd^{113}, RaD. Скорость испарения цинка измерясь также методом Кнудсена.

Образцы металла для изотопного обмена, активный и неактивный, готовили электролитическим путем. Электролиз цинка проводился из щелочного раствора пр силе тока 30—50 mA в случае использования медного катода и при 100—150 mA п выделении на молибденовой фольге (материал подложки не влиял на скорость испар ния). Свинец выделялся на платине из уксуснокислого раствора при силе тока 10 m Кадмий вырезался из активной и неактивной фольги. Все образцы имели площа 0,95 $см^2$.

Бериллий исследовался интегральным вариантом метода Кнудсена [8] с опред лением количества конденсата на приемнике аналитически. Налет металла смывал с приемника 0,1 N HCl. Затем раствор колориметрировался на ФЭК-52 при красно светофильтре с применением реактива «бериллон II ИРЕА».

Аппаратура и методика, использованные в работе, были аналогичны описанн ранее [9, 10]. Эффузионная камера имела сечение площадью 1 $см^2$.

Для выяснения вопроса о скорости испарения свинца было также произведе измерение давления пара над двуокисью свинца интегральным вариантом метода Кну сена при 468° К. Масса испарившегося вещества определялась колориметричес в лаборатории геохимии геологического факультета МГУ. Результаты работы пр ведены в табл. 1—3.

Обсуждение результатов

Известно, что подавляющее большинство металлов легко покрывает окисными пленками. Механизм испарения с окисленной поверхнос точно неизвестен. Можно представить, что испарение металла происход через имеющиеся в окиси трещины. Структура окисной пленки, завис щая от способа получения и обработки поверхности, прочность сцеплен ее с металлом, летучесть окисла — все эти факторы влияют на скорос испарения металла.

При работе с цинком было замечено, что полученная при электроли поверхность металла быстро покрывается рыхлой пленкой окиси. Если ж поверхность подвергнуть механической обработке — полировке или шл фованию, то скорость окисления возрастает, но толщина самой плен уменьшается, так как быстро образующийся окисел препятствует дальне шему окислению металла.

Таблица 1

Экспериментальные данные по скоростям испарения цинка

№ опыта	T, °К	g, г	$t\cdot10^3$, сек	s, $см^2$	G, $\frac{г}{см^2 сек}$	α
1	627	$1{,}15\cdot10^{-5}$	0,9	$2{,}54\cdot10^{-4}$	$5{,}04\cdot10^{-5}$	$1{,}91\cdot10^{-1}$
2	627	$1{,}08\cdot10^{-5}$	0,9	$2{,}54\cdot10^{-4}$	$4{,}74\cdot10^{-5}$	$1{,}82\cdot10^{-1}$
3	612	$9{,}81\cdot10^{-4}$	0,9	$7{,}85.10^{-1}$	$1{,}39\cdot10^{-7}$	$7{,}25\cdot10^{-3}$
4	605	$6{,}08\cdot10^{-4}$	0,9	$2{,}54\cdot10^{-4}$	$8{,}60\cdot10^{-7}$	$7{,}41\cdot10^{-3}$
5	587	$1{,}28\cdot10^{-6}$	1,8	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}79\cdot10^{-6}$	$4{,}89\cdot10^{-2}$
6	584	$5{,}10\cdot10^{-7}$	0,9	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$7{,}22\cdot10^{-10}$	$1{,}48\cdot10^{-5}$
7	578	$7{,}24\cdot10^{-6}$	0,9	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$1{,}03\cdot10^{-8}$	$2{,}69\cdot10^{-4}$
8	561	$6{,}12\cdot10^{-5}$	0,9	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$8{,}67\cdot10^{-8}$	$4{,}67\cdot10^{-3}$
9	557	$2{,}50\cdot10^{-7}$	1,2	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}65\cdot10^{-10}$	$1{,}73\cdot10^{-5}$
10	557	$4{,}20\cdot10^{-6}$	1,2	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$4{,}46\cdot10^{-9}$	$2{,}95\cdot10^{-4}$
11	542	$3{,}69\cdot10^{-6}$	0,9	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$5{,}22\cdot10^{-9}$	$7{,}07\cdot10^{-3}$
12	542	$2{,}28\cdot10^{-5}$	0,9	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$3{,}23\cdot10^{-6}$	$4{,}36\cdot10^{-3}$
13	535	$2{,}44\cdot10^{-5}$	0,9	$7{,}85\cdot00^{-1}$	$3{,}46\cdot10^{-8}$	$6{,}61\cdot10^{-3}$
14	530	$1{,}00\cdot10^{-7}$	1,2	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$1{,}06\cdot10^{-11}$	$2{,}57\cdot10^{-5}$
15	526	$5{,}00\cdot10^{-7}$	1,8	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$5{,}18\cdot10^{-10}$	$2{,}09\cdot10^{-4}$
16	515	$3{,}63\cdot10^{-5}$	1,5	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$3{,}08\cdot10^{-8}$	$1{,}68\cdot10^{-2}$
17	508	$2{,}49\cdot10^{-6}$	1,5	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}11\cdot10^{-9}$	$1{,}69\cdot10^{-2}$
18	492	$4{,}47\cdot10^{-6}$	0,9	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$6{,}33\cdot10^{-9}$	$1{,}29\cdot10^{-2}$
19	465	$1{,}00\cdot10^{-7}$	1,8	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$7{,}08\cdot10^{-11}$	$7{,}95\cdot10^{-2}$

Как видно из табл. 1, действительно, скорость испарения с необр ботанной поверхности (опыты 8, 13, 16), на которой имелась рыхла пленка с большим числом трещин, больше чем с полированной (опыт

10, 14, 19), покрытой очень плотной и тонкой пленкой. Было замечено, о полированная поверхность не всегда сохраняет свой вид в процессе боты, причем изменения, происходящие на поверхности, связаны с остаточным давлением в приборе. С увеличением остаточного давления в прире степень окисления увеличивается и поверхность приобретает серую раску, что сопровождается изменениями в скоростях испарения; скость испарения с темно-серых, более окисленных образцов (опыты 3, 4, , 18), больше, чем со светлых (опыты 7, 15).

Скорость испарения, измеренная для этих образцов методом Кнудсена, к это видно из данных, намного выше (опыты 1, 2, 5), что указывает на ньшее влияние коэффициента α в этом методе.

В аналогичных условиях при обмене через малое отверстие [10] данные давлению насыщенного пара цинка хорошо согласуются с данными, лученными другими методами.

Расхождение между данными, полученными разными способами, ъясняется тем, что влияние коэффициента α в случае обмена через лое отверстие много меньше, чем при обмене с открытой поверхности. Так, при $\alpha = 10^{-2}$ ошибка в скорости обмена составляет 5%, что нахотся в пределах ошибок опыта.

Вероятность того, что коэффициент Лэнгмюра для цинка отличается от иницы за счет несоответствия состава пара составу конденсированной зы, мала, поскольку теплота испарения димерных молекул 55 *ккал/моль* 1], в то время как для мономерных молекул она составляет около *ккал/моль*, что позволяет считать пары цинка моноатомными. Совеннo аналогичная картина наблюдалась нами и для кадмия. При измереи давления насыщенного пара твердого свинца было замечено, что орость испарения с исследуемых образцов много больше той, которую жно было бы ожидать из экстраполяции данных по давлению пара для идкого свинца [12]. Как видно из табл. 2, скорость испарения изменяет-

Таблица 2

Экспериментальные данные по скоростям испарения свинца

№ опыта	T, °K	g, *г*	$t\cdot10^3$, *сек*	s, *см*^{2}	G, $\frac{г}{см^2\,сек}$
1	545	$5{,}22\cdot10^{-8}$	7,2	$3{,}03\cdot10^{-4}$	$2{,}39\cdot10^{-8}$
2	545	$7{,}37\cdot10^{-8}$	7,2	$3{,}03\cdot10^{-4}$	$3{,}39\cdot10^{-8}$
3	543	$1{,}01\cdot10^{-6}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$3{,}58\cdot10^{-10}$
4	543	$7{,}76\cdot10^{-9}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-3}$	$2{,}75\cdot10^{-10}$
5	541	$6{,}62\cdot10^{-8}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}34\cdot10^{-10}$
6	525	$1{,}03\cdot10^{-6}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$3{,}64\cdot10^{-10}$
7	525	$7{,}99\cdot10^{-9}$	7,2	$3{,}03\cdot10^{-4}$	$3{,}66\cdot10^{-9}$
8	524	$3{,}34\cdot10^{-9}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-3}$	$1{,}18\cdot10^{-10}$
9	525	$2{,}17\cdot10^{-7}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$7{,}68\cdot10^{-11}$
10	524	$1{,}08\cdot10^{-8}$	7,2	$3{,}03\cdot10^{-4}$	$4{,}93\cdot10^{-9}$
11	524	$1{,}85\cdot10^{-7}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$6{,}55\cdot10^{-11}$
12	505	$6{,}64\cdot10^{-6}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}36\cdot10^{-9}$
13	505	$8{,}12\cdot10^{-8}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}87\cdot10^{-11}$
14	505	$7{,}48\cdot10^{-9}$	7,2	$3{,}03\cdot10^{-4}$	$3{,}43\cdot10^{-9}$
15	505	$6{,}56\cdot10^{-8}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}32\cdot10^{-11}$
16	504	$4{,}47\cdot10^{-9}$	7,2	$3{,}03\cdot10^{-4}$	$2{,}05\cdot10^{-9}$
17	485	$6{,}95\cdot10^{-8}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}46\cdot10^{-11}$
18	459	$6{,}51\cdot10^{-9}$	3,6	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$2{,}30\cdot10^{-12}$
19	410	$5{,}15\cdot10^{-8}$	7,2	$7{,}85\cdot10^{-1}$	$9{,}09\cdot10^{-12}$

я в зависимости от площади обменного отверстия (опыты 1, 2, 3, 4, 6, 7, , 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16). Так как масса испарившегося вещества опре-

делялась по количеству RaD, то на поверхности образцов имеются какие-т более летучие соединения свинца.

Оказалось, что за счет электрохимических процессов на поверхност металлического свинца образуется двуокись свинца PbO_2, которая по вергается превращениям по следующей схеме [13, 14]:

$$PbO_2,\ H_2O \xrightarrow{230^\circ} PbO_2 \xrightarrow{280-290^\circ} Pb_2O_3 \xrightarrow{360-419^\circ} Pb_3O_4 \xrightarrow{530-580^\circ} PbO.$$

Указанные окислы способны образовывать между собой твердые раствор переменного состава Pb_xO_y.

Наличие этой фазы доказано следующим образом. Рентгенограммы снятые с исследуемых образцов свинца и двуокиси PbO_2, прогреты в одном и том же интервале температур, совпали, причем они содержал в себе линии, не принадлежащие ни к одному из известных соединени свинца.

Давление насыщенного пара над двуокисью свинца, измеренное мет дом Кнудсена и путем обмена через малое отверстие над образцами метал лического свинца, совпало в пределах ошибок опыта. Это свидетельствуе о сложности процессов испарения с поверхности, содержащей посторонни примеси и возможности завышения результатов по давлению пара за сче образования на поверхности окисных пленок.

Во время работы с Be обнаружилась также большая склонность этог металла к окислению. Это подтвердилось рентгенографически, а такж путем сравнения данных по давлению пара, вычисленных по потере вес камеры и путем анализа конденсата на приемнике.

Таблица 3

Экспериментальные данные по скоростям испарения бериллия

№ опыта	T, °K	$g \cdot 10^5$, г	$t \cdot 10^3$, сек	$s \cdot 10^{-4}$, см²	K	G, $\frac{г}{см^2\,сек}$
1	1380	1,76	5,4	8,81	0,95	$3{,}88 \cdot 10^{-6}$
2	1408	3,81	2,4	14,1	0,95	$1{,}19 \cdot 10^{-5}$
3	1423	2,28	1,2	75,0	0,87	$2{,}91 \cdot 10^{-6}$
4	1443	2,94	2,7	8,76	0,95	$4{,}42 \cdot 10^{-5}$
5	1443	2,28	1,8	3,49	0,90	$4{,}03 \cdot 10^{-5}$
6	1449	4,13	1,8	6,73	0,82	$3{,}71 \cdot 10^{-5}$
7	1465	16,0	2,7	8,76	0,95	$7{,}13 \cdot 10^{-5}$
8	1473	9,16	1,1	7,50	0,85	$1{,}13 \cdot 10^{-5}$
9	1478	2,1	1,8	14,1	0,95	$8{,}71 \cdot 10^{-6}$
10	1530	1,77	1,2	14,1	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$

Как видно из табл. 3, наличие окисной пленки по-разному влияет н результаты измерения скорости испарения при различных площадях эф фузионного отверстия. Так, при изменении площади отверстия от 3,49 $\cdot 10^{-4}$ до $1{,}41 \cdot 10^{-3}$ *см*² (опыты 1, 2, 4, 5) величина отверстия не влияе на результаты, однако при переходе к отверстиям с площадью $7{,}5 \cdot 10^{-3}$*см* (опыты 3,8) наблюдается значительное занижение данных.

При увеличении степени окисления предел, в котором скорость испа рения не зависит от площади отверстия, снижается, так как играет рол соотношение испаряющей поверхности и площади отверстия.

Выводы

1. Показана возможность применения метода изотопного обмена дл изучения механизма испарения и определения коэффициента испарения
2. Обнаружена зависимость скорости испарения и коэффициента Лэнг мюра α от степени окисления.

3. Установлено, что скорость испарения зависит от механической обработки поверхности и остаточного давления в приборе.

4. Доказано существование на поверхности свинца при температурах 545—409°K твердых растворов окислов переменного состава.

5. Показано, что наличие окисных пленок на поверхности металла может приводить как к занижению (цинк, кадмий, бериллий), так и к завышению (свинец) результатов по давлению пара.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 6.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, Phys. Rev., 2, 329, 1913.
2. M. Knudsen, Ann. Physik. 28, 75, 1909.
3. M. Knudsen, Ann. Physik, 47, 697, 1915.
4. L. Brewer, J. Kane, J. Phys. Chem., 59, 105, 1955.
5. O. Knacke, I. Stranski, Progr. Metal. Phys., 6, 181, 1956.
6. M. G. Rossman, I. Yarwood, J. Chem. Phys., 1, 1406, 1953.
7. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев, Э. Г. Чудинов, Сессия по мирному использованию атомной энергии. Отд. тех. наук, 1955.
8. Ю. А. Приселков, Ан. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР, 95, № 6, 1954.
9. Я. И. Герасимов, Ан. Н. Несмеянов, Н. Э. Хандамирова, А. М. Евсеев, Г. В. Пожарская, Е. А. Борисов, Ж. неорган. химии, 4, 2192, 1959.
10. А. Н. Несмеянов, И. М. Ильичева, Ж. физ. химии, 32, 423, 1958.
11. The chemistry and metallurgy of miscel. materials thermodynamics New York, Toronto, London, 1950, VII.
12. W. H. Rodebuch, A. L. Dixon, Phys. Rev., 26, 851, 1925.
13. T. Carnelly, J. Chem. Soc., 53, 59, 1888.
14. T. Katz. Ann. chimie, 12, 5, 5, 1950.

EFFECT OF OXIDE FILMS ON THE RATE OF VAPORIZATION

An. N. Nesmeyanov, N. E. Khandomirova, V. D. Vilenskiĭ, E. A. Birin, E. A. Borisov (Moscow)

Summary

The investigation is devoted to a study of the effect of oxide films on the vaporization rate of metallic zinc, cadmium, beryllium and lead.

Zinc, cadmium and lead were investigated by the isotope exchange method with the use of Zn^{65}, Cd^{113} and RaD as indicators, beryllium by the integral variant of the Knudsen effusion method with analytical determination of the amount of condensate.

The effect of finishing and of the residual pressure in the apparatus on the structure and character of the oxide films and on the vaporization rate has been determined.

In the experiments with lead the presence of solid solutions of oxides of varying composition was revealed on the surface.

It was shown that the presence of oxides may affect the results of vapor pressure determinations by the rate of vaporization, both in the direction of low (zinc, cadmium, beryllium), as well as too high (lead) values.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

1. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ РАЗРЯДА ЙОНОВ ВИСМУТА ИЗ НЕКОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. А. Лошкарев и Е. И. Дубяго

Большинство работ по исследованию осаждения висмута на рту преследовало чисто аналитические цели. Положительное значение полу волнового потенциала в большой мере облегчало эту задачу, даже для те случаев, когда висмут находился в виде примеси со сравнительно небол шим процентным содержанием.

Со значительными затруднениями мы встречаемся лишь при попытка полярографического определения висмута в присутствии меди, сурьмы мышьяка и некоторых других металлов с близкими значениями обратимы потенциалов.

Наконец, склонность солей висмута к гидролизу и образованию не прочных комплексных соединений, а также обнаруженное в последне время искажение полярографических волн под влиянием органически примесей в электролите явились причиной для более детального исследо вания кинетики этого процесса.

К одним из первых работ по полярографии висмута следует отнести исследовани [1—3], в которых изучалось выделение висмута из растворов отдельных сильных кис лот. Позднее данные этих авторов были уточнены в работе [4], и получены более точ ные значения $\varphi_{1/2}$ для осаждения висмута из растворов соляной, азотной и серно кислот.

Изучению влияния фона на высоту и расположение полярографических волн по священы работы [5—8]. К сожалению, в литературе мы почти не встречались с де тальным изучением влияния состава электролита на форму полярографической кри вой, являющейся отражением кинетики электродного процесса. Имеющиеся в это отношении сведения ограничиваются отдельными указаниями в работах [9—11]

Что касается изменения скорости катодного процесса под влиянием адсорбци добавок, то после опубликования первых наших работ по адсорбционной химическо поляризации этот эффект был обнаружен для полярографических волн многих метал лов, в том числе и висмута [12]. Однако специальных исследований и обсуждения осо бенностей действия добавок на кинетику катодного выделения висмута в литератур опубликовано не было.

Расположение полуволнового потенциала висмута значительно поло жительнее нулевой точки ртути, а также большая область диффузионног предельного тока, заканчивающаяся при больших отрицательных значе ниях заряда поверхности ртути, позволяют наиболее полно изучить дей ствие адсорбционных слоев на кинетику электродного процесса. Отдельны указания о наличии заметной необратимости электрокристаллизации вис мута из сернокислых и хлорнокислых электролитов придает этим исследо ваниям дополнительный интерес, поскольку позволяет изучить кинетик катодного выделения в условиях почти идеального постоянства свойст катодной поверхности.

Экспериментальная часть

Условия опытов. Снятие полярографических кривых производилось н визуальной установке, описанной в предыдущей работе [13]. Во всех случаях одно временно с основными измерениями определялся и ток фона.

Характеристика капилляра: период капания — 2,67 сек., скорость вытекания ртути из капилляра 0,0259 *г/сек*. Анодом служила ртуть, заполнявшая дно электролизе-а. В качестве электрода сравнения был принят насыщенный каломелевый электрод.

Полярограммы снимались при 25°, постоянство температуры поддерживалось при эмощи ультратермостата ТС-15 с выносным теплообменником, в который помещалась ектролитическая ячейка.

Адсорбция поверхностноактивных веществ изучалась путем снятия электрокапил-ярных кривых. На описании методики определения величины поверхностного на-яжения мы останавливаться не будем, поскольку она изложена в прежних работах.

Электролиты готовились путем растворения химически чистой окиси висмута в онцентрированных кислотах. Фенолсульфоновая и толуолсульфоновая кислоты были элучены при сульфировании фенола и толуола высокопроцентным олеумом. Остав-аяся после сульфирования свободная серная кислота осаждалась в виде $PbSO_4$; аствор обрабатывался сероводородом.

Применяемая в работе ртуть предварительно подвергалась химической очистке подкисленном растворе $Hg_2(NO_3)_2$ и затем дважды перегонялась под вакуумом.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены полярографические волны висмута, снятые з растворов, содержащих в виде фона двунормальные кислоты: серную, оляную, азотную, хлорную, толуолсульфоновую и фенолсульфоновую.

Полуволновые потенциалы $\varphi_{1/2}$, численные значения которых получены ри 25° и $c_{Bi^{3+}} = 0{,}01\ N$ и представлены в табл. 1, удовлетворительно овпадают с данными [4] и несколько отличаются от данных [14]. ысота предельного диффузионно- тока $i_д$ также близка к расчетой величине, полученной из уравения Ильковича.

Таблица 1

Значения полуволновых потенциалов для выделения висмута из растворов с различными фонами ($t = 25°$, $c_{Bi^{3+}} = 0{,}01N$)

Фон	Значения $\varphi_{1/2}$, V	
	Наши данные	Данные [4]
$1N\ H_2SO_4$	—0,002	—0,02
$1N\ HCl$	—0,10	—0,11
$1N\ HNO_3$	—0,01	—0,03
$2N\ CH_3C_6H_4SO_3H$	—0,007	—
$2N\ HOC_6H_4SO_3H$	—0,048	—
$1N\ HClO_4$	—0,067	

В исследуемой области коннентраций висмута удовлетвориельно соблюдается пропорциоальность между его содержаним и величиной диффузионного редельного тока (рис. 2).

Таким образом, представленые кривые с достаточной для налитических целей полнотой арактеризуют полярографическое оведение висмута в изучаемых астворах.

На рис. 1 обращает на себя внимание различие в наклоне кривых i/φ ри величинах i, меньших $i_д$, т. е. в области, где ход полярографичеких кривых может в большей мере определяться наряду с диффузией чисто ктивационными затруднениями процесса.

Из сопоставления кривых видно, что в одинаковых по диффузии усовиях степень необратимости электродного процесса зависит от выбраного фона и достигает наибольших значений для выделения висмута из лорнокислого и фенолсульфонового электролитов.

Перед тем как перейти к более детальному рассмотрению катодного роцесса в каждом из электролитов, нужно было учесть, что измеряемое начение электродного потенциала представляет собой сумму действительой величины катодного потенциала φ, омического падения напряжения электролите и ртути ($\Delta E_{эл} + \Delta E_{Hg}$) и диффузионного потенциала . и внести соответствующие коррективы в результаты измерений.

Если различие значений $\varphi_д$ вносит некоторую ошибку только при равнении полуволновых потенциалов висмута для различных фонов, то лагаемое омического падения напряжения, если оно достаточно велико, ожет исказить результаты анализа кривых i/φ.

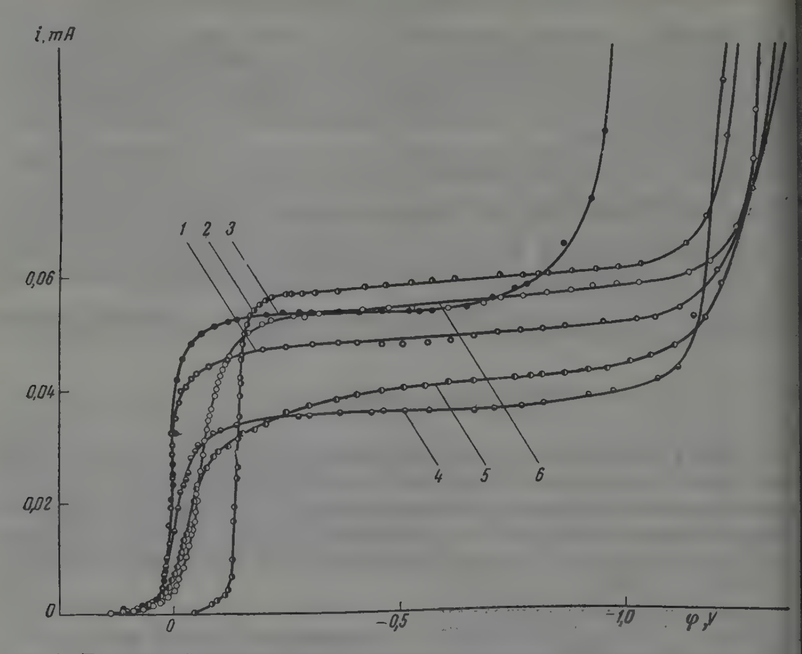


Рис. 1. Полярографические волны выделения висмута из некомплексных электрол... тов. Концентрация кислоты $2N$, соли висмута 0,01 N, фон: *1* — H_2SO_4; *2* — H... *3* — HNO_3; *4* — $CH_3C_6H_4SO_3H$; *5* — $HOC_6H_4SO_3H$; *6* — $HClO_4$

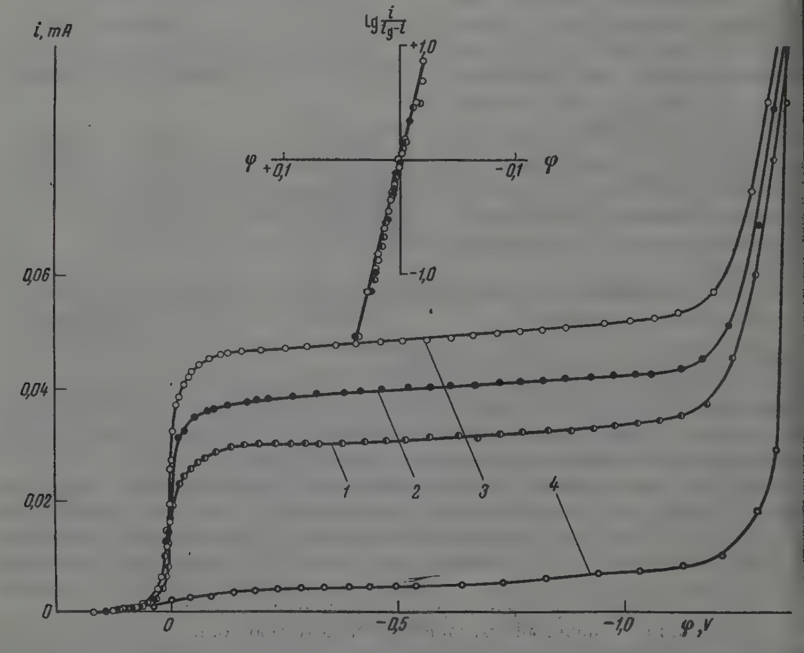


Рис. 2. Влияние концентрации висмута на высоту и форму полярографической во... ны. Концентрация Bi^{3+}: *1* — 0,006 N; *2* — 0,008 N; *3* — 0,01 N; *4* — фон — 2... H_2SO_4

Учет возможных ошибок такого рода может быть выполнен либо методом авнения с процессом, имеющим уже известную кинетику, что было елано А. Г. Стромбергом [15] и Я. И. Турьяном [16], либо путем счета каждого из слагаемых.

Нами был использован последний способ, приводящий, по нашему мнению, к более точным результатам. Величины диффузионного потенциала числялись по уравнению Гендерсона [17], дающему наиболее близкие опытным данным значения $\varphi_д$. Последние для одинаковых концентраций ех сильных кислот практически мало отличаются друг от друга и составют около 20 mV. Заметные изменения $\varphi_д$ наблюдаются лишь при резком величении или понижении кислотности раствора.

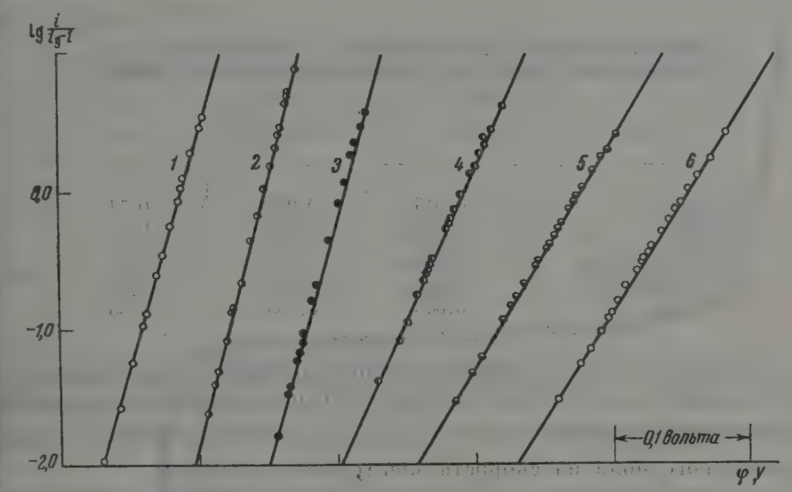


Рис. 3. Графическая проверка опытных данных по уравнению (2) фон: *1* — H_2SO_4; *2* — HCl; *3* — HNO_3; *4* — $CH_3C_6H_4SO_3H$; *5* — $HOC_6H_4SO_3H$; *6* — $HClO_4$. Концентрация Bi^{3+} — 0,01 *N*

Расчет омического падения напряжения в электролите производился интегральному уравнению, учитывающему падение напряжения в шаровом слое:

$$\Delta E_{эл} = \int_{r_1}^{r=\infty} \frac{i}{\varkappa} \frac{dr}{4\pi r^2}. \tag{1}$$

Для среднего радиуса ртутной капли в наших условиях ($r_1 = 0{,}06$ *см*) максимального тока в 0,03 mA омическое падение напряжения в 2 *N* $_2SO_4$ составляло 0,2 mV, что практически совпадало с результатами рямого измерения электропроводности на платиновой модели капли в тех е условиях (0,15 mV). Сумма омических падений напряжения в ртути и ереходных контактах также не превышала 1 mV. Таким образом, в наих условиях следовало учитывать лишь $\varphi_д$.

Исправленные значения полуволновых потенциалов выделения вимута из растворов различных кислот собраны в табл. 2.

В той же таблице и на рис. 3 представлены результаты пересчета опытых данных по уравнению:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - b \ln \frac{i}{i_д - i}. \tag{2}$$

Для удобства рассмотрения кривые $\lg \frac{i}{i_д - i} - \varphi$ произвольно смеены относительно друг друга по оси потенциалов. Там же дан масштаб φ.

Как видно, во всех случаях получена прямолинейная зависимость, однако предлогарифмические коэффициенты, характеризующие наклон этих прямых, различны. Для большинства электролитов, коэффициент b превышает значение, характерное для наличия одной концентрационной поляризации ($\sim 0{,}020$ V), а при выделении висмута из хлорнокислого, фенол- и толуолсульфоновокислых электролитов наблюдается торможение, имеющее явно активационный характер. В связи с последним интересно заметить, что наличие химической поляризации при катодном осаждении висмута из сернокислых растворов отмечалось О. А. Есиным [18]. Замедленный разряд констатировался также нами для электрокристаллизации висмута из хлорнокислых электролитов [13].

Таблица 2

Значения полуволновых потенциалов и коэффициентов b и α для выделения висмута из растворов с различными фонами

Фон	$\varphi_{1/2}$, V	$b = \frac{RT \cdot 2.3}{\alpha n F}$	α
$2N\ H_2SO_4$	+0,015	0,0272	0,71
$2N$ HCl	−0,125	0,0247	0,78
$2N\ HNO_3$	+0,02	0,0253	0,76
$2N\ CH_3C_6H_4SO_3H$	+0,0158	0,041	0,47
$2N\ HOC_6H_4SO_3H$	−0,0252	0,055	0,35
$2N\ HClO_4$	−0,048	0,058	0,33

В последнем случае величина предлогарифмического коэффициента b для выделения на ртути выше, чем для твердого электрода, что указывает на уменьшение коэффициента $\alpha = \frac{1}{b} \frac{RT}{0{,}43 \cdot 3 \cdot F}$, характеризующего влияние электрического поля на скорость электродного процесса.

Раньше мы отмечали, что катодные осадки висмута, полученные из хлорнокислых и фенолсульфоновокислых электролитов, были наиболее плотными, ровными и мелкокристаллическими. Такое улучшение качества катодных отложений висмута является, по-видимому, следствием большей степени необратимости процесса разряда.

Значительная зависимость степени торможения катодного выделения висмута от природы аниона может быть связана либо с комплексообразованием, либо с адсорбцией анионов на границе электрод — электролит.

Первое из этих объяснений относится только к хлоридным растворам, для которых констатировано образование комплексных хлорокислот типа $HBiCl_4$ и H_2BiCl_5 [19].

Характерно, что здесь предлогарифмический коэффициент b практически мало отличается от требуемого для чисто концентрационной поляризации, что совпадает с выводом Гейровского [20] о том, что введение ионов хлора «уничтожает необратимость» катодного выделения ряда металлов на ртути. По величине смещения $\varphi_{1/2}$ можно рассчитать константу нестойкости комплексных соединений висмута, на чем мы остановимся в следующей статье.

Что же касается остальных растворов, то влияние фона на скорость процесса разряда ионов висмута здесь можно рассматривать лишь с точки зрения теории замедленного разряда с учетом адсорбционных явлений на электродах. При выделении висмута область кинетического тока ($i < i_д$) лежит в диапазоне потенциалов, соответствующих весьма значительной адсорбции ряда анионов на ртути. Резкое снижение поверхностного натяжения в случае фенолсульфоновой и толуолсульфокислоты (рис. 7) указывает на то, что их анионы образуют на ртути наиболее плотные и прочные адсорбционные слои. Обладая значительным ионным объемом, эти

анионы, с точки зрения влияния на электродные процессы, как бы совмещают в себе свойства типичных ионных и молекулярных веществ.

А. Н. Фрумкиным [21] и нами [22] отмечалось, что действие таких слоев на электродный процесс, скорость которого является сложной экспоненциальной функцией:

$$i = k \cdot c_{Bi^{3+}} e^{-\alpha(\varphi-\psi')nF/kT}\left(1 - \frac{i}{i_д}\right) \cdot e^{-\psi' nF/kT} F(\Gamma), \qquad (3)$$

может заключаться как в изменении ψ'-потенциала, так и в возрастании потенциального барьера (уменьшение величины k).

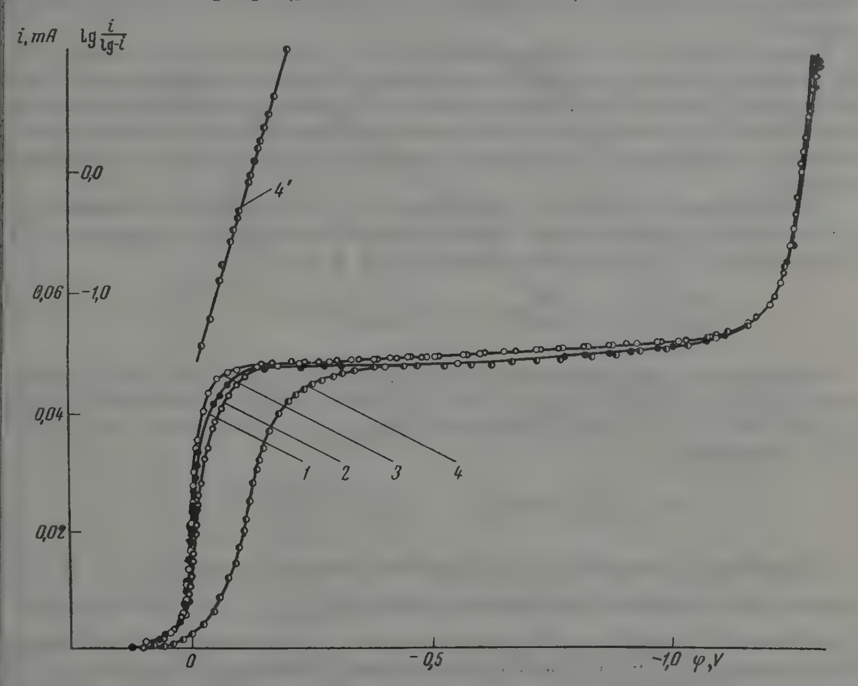


Рис. 4. Влияние добавок сульфокислот на выделение висмута из сернокислого электролита. Состав раствора: $2N$ H_2SO_4, 0,01 N $Bi_2(SO_4)_3$. *1* — чистый электролит; *2* — 0,005 *моль/л* $CH_3C_6H_4SO_3H$; *3* — 0,005 *моль/л* $HO_3SC_6H_3(OH)CO_2H$; *4* — 0,005 *моль/л* $C_{10}H_7SO_3H$; *4'* — пересчет данных кривой *4* в координатах $\lg \frac{i}{i_д - i}/\varphi$

Здесь мы встречаемся с одновременным влиянием обоих факторов, причем, поскольку адсорбция анионов, смещая ψ'-потенциал в отрицательную сторону, ускоряет процесс, то, очевидно, увеличение энергии активации (снижение k) должно перекрывать эффект изменения ψ'-потенциала. Этот вывод имеет большое значение, поскольку он указывает на возможность торможения электродных процессов за счет адсорбции поверхностноактивных анионов, что в течение длительного времени считалось маловероятным. Ниже мы увидим, что отдельные поверхностноактивные анионы могут значительно затормозить процесс, даже при введении их в электролит в весьма небольших количествах.

На рис. 4 представлены полярографические волны выделения висмута из сернокислых электролитов, содержащих в качестве добавок различные сульфокислоты. Из рисунка видно, что введение последних приводит к заметному изменению как хода полярографической волны, так и вели

чины $\varphi_{1/2}$. Характерно, что при добавлении в раствор нафталинсульфокислоты или ее натриевой соли сдвиг полуволнового потенциала в отрицательную сторону составляет 0,13 V. Поскольку этот эффект в основном достигается за счет уменьшения наклона полярографической кривой, то было интересно проверить, сохранится ли при добавлении $C_{10}H_7SO_3Na$ подчинение кинетическим уравнениям (2) и (3). Действительно, как следует из рис. 4, между $\lg \frac{i}{i_д - i}$ и φ наблюдается прямолинейная зависимость. Коэффициент b, однако, составляет 0,07, т. е. более чем вдвое превосходит соответствующие значения для чистого сернокислого электролита. Таким образом, резкое торможение процесса имеет явно активационный характер.

Вычисленная в этом случае величина α составляла всего лишь 0,28, что указывает на значительное уменьшение влияния электрического поля на скорость разряда. При сохранении этого эффекта на твердом электроде можно было бы рассчитывать на возможность использования добавки ароматических сульфокислот в качестве регулятора роста катодных отложений висмута.

По смещению потенциала полуволны $\Delta\varphi_{1/2}$ и изменению ψ'-потенциала при введении добавки можно ориентировочно определить значение $F(\Gamma)$. Для последнего преобразуем уравнение (3) к виду:

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{kc}{i_д} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_д - i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln F(\Gamma) - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi' . \quad (4)$$

Подставляя соответствующие значения $\varphi_{1/2}$ и ψ' для чистого (1) и содержащего $C_{10}H_7SO_3Na$ (2) растворов, а также учитывая, что в отсутствие добавки $F(\Gamma) = 1$, получим следующее выражение для сдвига полуволнового потенциала.

$$\Delta\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha_2 nF} \ln F(\Gamma_2) - \left(\frac{1-\alpha_2}{\alpha_2}\psi_2' - \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1}\psi_1'\right). \quad (5)$$

Дальнейшее вычисление $F(\Gamma)$ требует знания величин $\alpha_1, \alpha_2, \psi_1', \psi_2'$. Первые из них найдены при анализе кривых $\lg \frac{i}{i_д - i} - \varphi$, что касается ψ'-потенциалов, то они могут быть взяты лишь с известным приближением. Для раствора $2N$ H_2SO_4 определенная по уравнению Гуи ($\varphi = 0{,}3$ V) величина ψ_1' составила 0,040 V. Опытное значение $\Delta\varphi_{1/2} = -0{,}128$V. Сдвиг максимума электрокапиллярных кривых при введении добавки $\Delta\varphi_{макс} = -0{,}225$ V. Отсюда ориентировочно: $\psi_2' = \psi_1' + \Delta\varphi_{макс} = 0{,}040 - 0{,}225 = -0{,}185$.

Подставляя эти значения в уравнение (5), окончательно получим $F(\Gamma_2) = 1{,}26 \cdot 10^{-10}$. Поскольку величина $F(\Gamma)$ является следствием возникновения дополнительного потенциального барьера, то по ее значению можно определить возникающее при введении добавки увеличение энергии активации процесса:

$$\Delta E = 2{,}3\, RT \lg F(\Gamma).$$

Как легко видеть, в принятых в опыте условиях (25°, концентрация $C_{10}H_7SO_3H$ — 0,005 *моль/л*) величина ΔE составляет 13 600 *кал.*

Рассмотренный случай является характерным для влияния на скорость разряда ионов висмута многих анионных добавок. В силу описанного выше одновременного изменения двух противоположно влияющих на поляризацию факторов (ψ'-потенциала и величины потенциального барьера) увеличение степени необратимости здесь не может достигать очень больших значений. Близкое к точке нулевого заряда расположение потенциалов

десорбции анионов также ограничивает возможность возрастания поляризации. Поэтому увеличение степени необратимости процесса в случае достаточно эффективных ингибиторов молекулярной и катионной природы должно быть значительно большим. Последнее подтверждается данными, приведенными на рис. 5, на котором изображены электрокапиллярные кривые и полярограммы выделения висмута из сернокислого электролита с добавками натриевой соли нафталинсульфокислоты, тимола и трибензиламина.

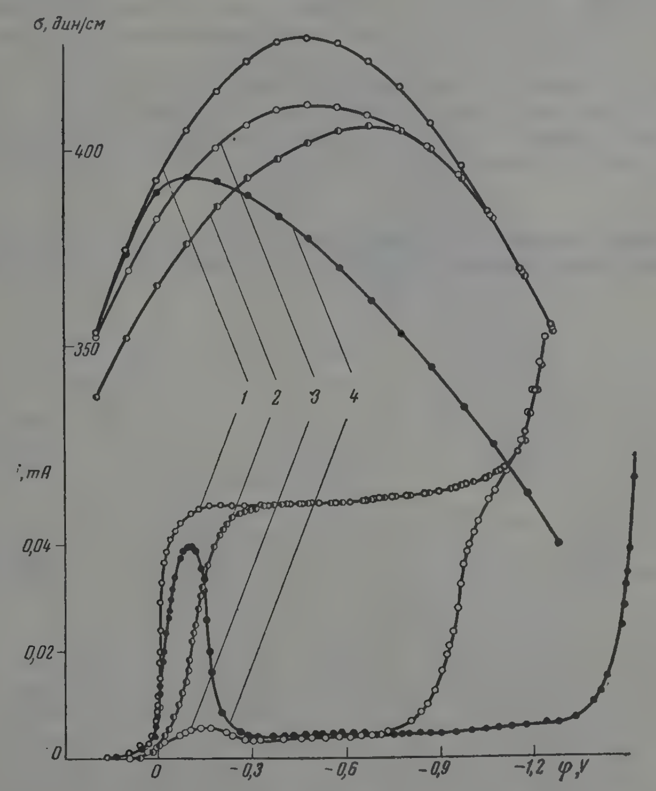


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые и полярограммы выделения висмута из сернокислого электролита. Концентрация H_2SO_4 — $2N$, концентрация соли висмут — 0,01 N добавки: *1* — чистый электролит; *2* — 0,005 *моль/л* $C_{10}H_7SO_3Na$; *3* — 0,005 *моль/л* $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OH$; *4* — 0,005 *моль/л* $(C_6H_5CH_2)_3N$

Особенности полярографической волны висмута в растворах с добавкой $C_{10}H_{17}SO_3Na$ описаны выше. Следует лишь добавить, что торможение здесь начинается с первых участков волны и заканчивается значительно раньше достижения потенциала десорбции ($\varphi = -0{,}8$ V).

В случае катионной добавки (трибензиламина) в начале полярографической кривой наблюдается резкий пик тока, расположенный вблизи левого потенциала десорбции ($\varphi^{+}_{\text{дес}}$), т. е. при таких значениях потенциала, когда адсорбционная пленка $(C_6H_5CH_2)_3NH^+$ на ртути еще не является достаточно прочной.

С дальнейшим изменением потенциала в отрицательную сторону ток резко понижается, достигая очень малых и слабо меняющихся в большой области φ значений. Наконец, при $\varphi = -1{,}3$ — $-1{,}4$ V вновь начинается

резкое увеличение тока, отражающее как прямое влияние потенциала на скорость процесса разряда, так и снижение тормозящего действия пленки вследствие уменьшения поверхностной концентрации адсорбированных частиц по мере приближения к отрицательному потенциалу десорбции ($\varphi^{-}_{дес}$).

Аналогичный характер носит кривая i/φ для выделения висмута из раствора, содержащего молекулярную добавку — тимол. В отличие от трибензиламина пик тока в начале кривой выражен значительно слабее, что легко объясняется более положительным расположением $\varphi^{+}_{дес}$ тимола.

Торможение под влиянием добавки здесь проявляется практически почти во всей области потенциалов, соответствующих адсорбции тимола на ртути, т. е. от $\varphi^{+}_{дес}$ до $\varphi^{-}_{дес}$.

В табл. 3 приведены результаты расчета $F(\Gamma_2)$ и ΔE для добавок поверхностноактивных веществ. Из материалов таблицы следует, что проницаемость потенциального барьера анионных и молекулярных адсорбционных слоев по отношению к Bi^{3+} имеет близкий порядок величин.

Таблица 3

Влияние поверхностноактивных веществ на величину потенциального барьера разряда ионов висмута на ртути при 25° и концентрации добавки 0,005 *моль/л*

Электролит	Добавка	$F(\Gamma_2)$	ΔF, *кал*
$2N$ H_2SO_4, $0,01N$ Bi^{3+}	$C_{10}H_7SO_3Na$	$1,3\cdot10^{-10}$	13 600
$2N$ H_2SO_4, $0,01N$ Bi^{3+}	$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OH$	$6,2\cdot10^{-9}$	11 300
$2N$ H_2SO_4, $0,01N$ Bi^{3+}	$C_{10}H_{17}OH$	$3,39\cdot10^{-11}$	14 300

Что касается данных по влиянию катионных добавок (трибензиламин, сульфат тетрабутиламмония), то проанализировать их с достаточной точностью пока не удалось в связи с тем, что при значительных отрицательных потенциалах, соответствующих подъему кривой, большая часть тока расходуется на выделение водорода.

Более резкое торможение разряда под влиянием добавок является характерной особенностью кинетики катодного выделения висмута по сравнению с разрядом ионов других металлов. В полярографическом анализе этот вывод имеет и чисто практическое значение, поскольку заставляет более осторожно относиться к подбору подавителей максимумов. Действительно, многие из них, в том числе метиленовая голубая, желатина и другие заметно смещают полуволновый потенциал и, начиная с 0,01%-ной концентрации, уменьшают высоту полярографической волны. Многие из катионных добавок при этом полностью искажают и ее форму, что делает невозможным аналитическое определение висмута.

В заключение рассмотрим влияние фона на характер тормозящего действия добавок при электродных процессах. На рис. 6 представлены электрокапиллярные кривые, снятые из двунормальных растворов серной и толуолсульфоновой кислот. Там же даны соответствующие значения σ как функции потенциала для тех же растворов с добавкой трибензиламина. Заштрихованные области соответствуют снижению поверхностного натяжения под влиянием адсорбции. Ниже приведены соответствующие полярограммы. При рассмотрении последних видно, что сравнительно узкий пик тока в начале кривой i/φ, характерный для действия добавки трибензиламмония в $2N$ H_2SO_4, значительно расширяется в случае выделения висмута из раствора с фоном $CH_3C_6H_4SO_3H$. Аналогичная картина наблюдается для молекулярной добавки. В качестве иллюстрации последнего на рис. 7 приведены полярографические волны выделения висмута из различных растворов, содержащих борнеол.

Объяснение такой зависимости тормозящего действия добавок от природы аниона фона связано с особенностями адсорбции ионов добавки и фона на электроде. Действительно, из расположения электрокапиллярных кривых (рис. 6) следует, что ионы SO_4^{2-} и HSO_4^- обладают значительно меньшей поверхностной активностью, чем анион толуолсульфокислоты. Поэтому область адсорбции трибензиламмония из растворов H_2SO_4 начинается при более положительных потенциалах.

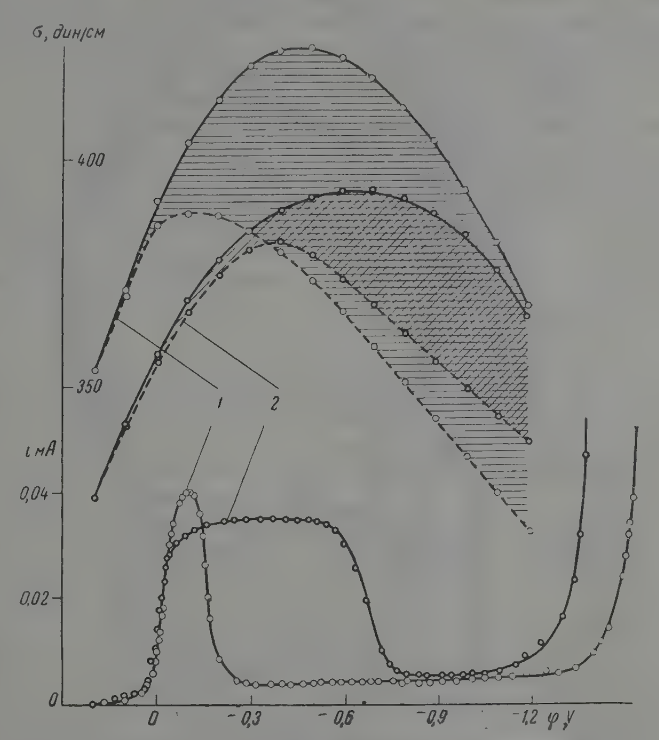


Рис. 6. Электрокапиллярные кривые и полярограммы выделения висмута из растворов серной и толуолсульфоновой кислот, содержащих 0,005 *моль/л* трибензиламина: *1* — сернокислый электролит; *2* — паратолуолсульфоновокислый электролит

Резкое понижение σ указывает на большое увеличение плотности адсорбционной пленки с изменением потенциала. Наоборот, в случае паратолуолсульфокислоты кривые σ/φ для чистого раствора и с добавкой примыкают друг к другу постепенно. Снижение поверхностного натяжения под влиянием добавок в диапазоне от 0 до —0,5 V является незначительным, что указывает на слабую адсорбцию трибензиламмония при этих потенциалах. Естественно, что торможение разряда висмута здесь начинается позднее, и поэтому пик тока охватывает большую область потенциалов.

При достаточно отрицательном заряде поверхности, где влияние аниона фона на адсорбцию добавки оказывается уже практически незначительным, кривые *i*/φ для выделения висмута из сернокислых и толуолсульфоновокислых растворов сближаются. Таким образом, влияние аниона фона на тормозящее действие добавки тесно связано с адсорбционными свойствами фона. В описываемом случае увеличение адсорбируемости анионов фона приводит к уменьшению степени влияния добавки на скорость электрод-

ного процесса. При достаточно высокой поверхностной активности фона действие добавки может быть полностью исключено (кривые *4* и *5* рис. 7).

Делая эти выводы, следует, однако, оговориться, что известны случаи, когда введение хорошо адсорбирующего аниона приводит к некоторой

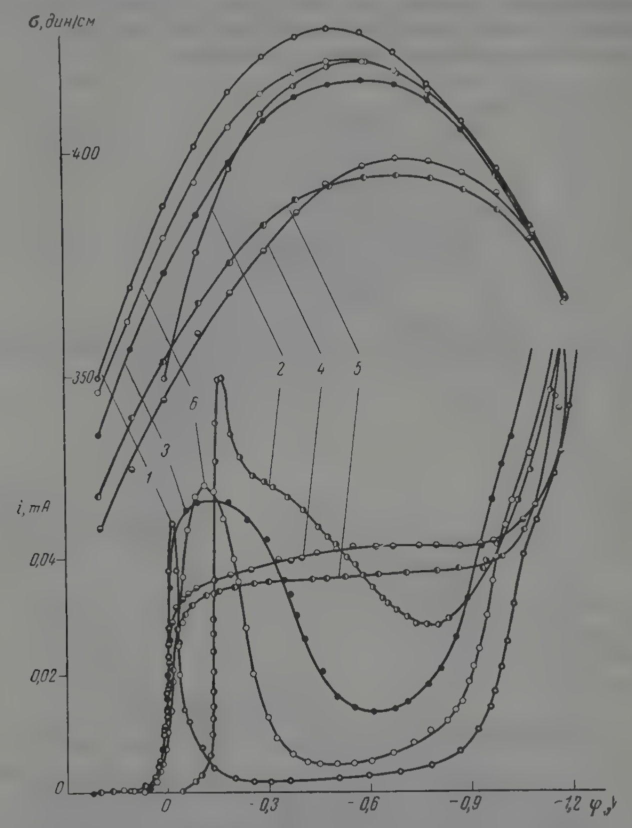


Рис. 7. Влияние борнеола на выделение висмута из различных электролитов. В верхней части рисунка приведены электрокапиллярные кривые, снятые из чистых растворов тех же кислот. Содержание борнеола — 0,005 *моль/л*. Фон — 2 *N* кислоты: *1* — H_2SO_4; *2* — HCl; *3* — HNO_3; *4* — $CH_3C_6H_4SO_3H$; *5* — $HOC_6H_4SO_3H$; *6* — $HClO_4$

области потенциалов не только к уменьшению, но и даже к заметному увеличению адсорбции [23]. На описании аналогичного случая и его объяснении мы остановимся в одной из следующих статей.

Выводы

1. Изучены полярографические волны выделения висмута из чистых растворов его простых солей и найдены значения полуволновых потенциалов для различных электролитов.

2. Установлено, что катодное выделение висмута на ртути сопровождается замедленным разрядом и что степень активационного торможения зависит от природы фона, увеличиваясь с увеличением поверхностной активности анионов, имеющих большой ионный объем. Влияние подобных

анионов на скорость катодного выделения висмута рассматривается в согласии с работами А. Н. Фрумкина, как следствие одновременного изменения величины активационного барьера $F(\Gamma)$ и ψ'-потенциала.

3. Изучено торможение разряда ионов висмута при введении в электролит добавок анионного, катионного и молекулярного типов и установлены особенности их действия.

4. По сдвигу потенциалов полуволн и изменению ψ'-потенциалов приближенно рассчитаны значения $F(\Gamma)$ и дополнительные энергии активации разряда висмута на ртути из сернокислого висмутового электролита с добавкой β-нафталинсульфокислоты, тимола, борнеола. Величины $F(\Gamma)$ соответственно составляют $1{,}3 \cdot 10^{-10}$; $6{,}3 \cdot 10^{-9}$; $3{,}4 \cdot 10^{-11}$.

5. Установлено влияние аниона фона на тормозящее действие добавок. В описываемых случаях увеличение адсорбируемости аниона фона приводит к уменьшению степени их влияния на скорость электродного процесса. При достаточно высокой поверхностной активности фона действие добавки может быть полностью исключено.

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
13.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Bayerle, Recueuil trav. chim., 44, 518, 1925.
2. K. Kacirkova. Coll. Czechosl. Chem. Comm., 1, 484, 490, 1929.
3. I. Kolthoff, J. Lingane, Polarography. N. V. Interscience Publishers, Inc. 263, 1941.
4. J. E. Page, F. A. Robinson, J. Soc. Chem. Ind., 61, 93. 1942.
5. Н. Я. Хлопин, Ж. аналит. химии, 2, 55, 1947, Заводск. лаборатория, 14, 156, 1948.
6. E. S. Peracchio, V. W. Meloche, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1770, 1938.
7. P. W. West, J. Dean, J. Breda, J. Coll. Czechosl. Comm., 13, 1, 1948.
8. T. A. Pinfold, T. Sebba, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5193, 1956.
9. E. J. Breda, L. Meites, T. B. Reddy, P. W. West, Analyt. chim. acta, 14, 390, 1956.
10. J. W. Grenier, L. Meites, Analyt. chim. acta, 14, 482, 1956.
11. О. Есин и М. Лошкарев, 13, 794, 1939.
12. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Ж. общ. химии, 2, 1412, 1939; J. J. Lingane, Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 16, 147, 1944; М. Лошкарев и А. Крюкова, Ж. физ. химии, 23, 209, 1949.
13. М. А. Лошкарев и Е. И. Дубяго, Тр. Днепропетровского химико-технологического института, 5, 186, 1956.
14. J. J. Lingane, Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 15, 583, 1943.
15. А. Г. Стромберг, И. Е. Быков, Ж. физ. химии, 19, 245, 1949.
16. Я. И. Турьян, Докл. АН СССР, 113, 631, 1957.
17. Henderson, Z. phys. Chem., 59, 118, 1907; 63, 325, 1908; Hermans, Recueuil trav. chim., 57, 1373, 1939.
18. О. Есин, М. Лошкарев, З. Левитина и К. Русанова, Ж. прикл. химии, 13, 56, 1940.
19. А. И. Бусев, Аналитическая химия висмута, Изд-во АН СССР, Москва, 1953, стр. 184.
20. J. Heyrowsky, T. Sorma, J. Foreit, Collection, 12, 11, 1947.
21. А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 85, 373, 1952.
22. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 31, 452, 1957.
23. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 121, 129, 1958; А. Н. Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; А. Н. Фрумкин, В. Н. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, № 4, 169, 1957.

KINETICS OF THE CATHODIC DEPOSITION OF BISMUTH

I. POLAROGRAPHIC WAVES OF BISMUTH ION DISCHARGE FROM NON-COMPLEX ELECTROLYTES

M. A. Loshkarev **and** ***E. I. Dubyago*** *(Dniepropetrovsk)*

Summary

A study has been made of the polarographic waves of bismuth deposition from the acid solutions of its simple salts. The cathodic deposition of bismuth on mercury was found to be accompanied by slow discharge. The degree of activated retardation of the reaction $Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$ depends upon the nature of the electrolyte, increasing with ncreasing surface activity of the anions of large ionic volume.

Investigation of the influence of anions on the effect of cationic and molecular types of addition agents showed that a rise in the adsorbability of the anion of the electrolyte leads to a fall in the degree of retardation of the electrodic process by the additions.

The values of F(G) and the additional activation energy of the discharge of bismuth on mercury from bismuth sulfate electrolyte with β-naphthalenesulfoacid, thymol and borneol as additions was approximately calculated from the shift in the half wave potential and the change in the ψ' potential.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА

III. О ВАЛЕНТНОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ФОРМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО И ФЕРМЕНТНОГО КАТАЛИЗА

Н. И. Кобозев

Каталитический акт столь неразрывно связан со свойствами активного центра, на котором он происходит, что исследование механизма катализа возможно лишь на основе количественно-разработанной теории активных центров. Эта теория должна давать сведения о природе и строении активных центров, об их числе и абсолютной активности, т. е. производительности одного центра. Только путем сопоставления таких абсолютных активностей для разных процессов и в разных условиях можно проникнуть в механизм катализа и поднять его на уровень современной научной теории. Никакие условные меры активности — вроде расчета на единицу веса, на единицу поверхности, сопоставление энергий активации — не могут дать для теории сколько-нибудь надежных результатов.

В области гетерогенного катализа количественной теорией активных центров является теория активных ансамблей [5], в области гомогенного и микрогетеронного (ферментного) катализа — теория активных простетических групп. Эти концепции: первая, построенная на базе статистической теории, вторая — на основе химических методов, позволяют определять природу и абсолютную активность катализирующих центров и групп и сопоставлять их между собой.

В двух предыдущих статьях [2, 3], на основе представлений об атомной природе активных центров, был рассмотрен валентный механизм каталитической активации химических связей, заключающийся в ослаблении прочности связей на первой адсорбционной стадии катализа и, вследствие этого, их более легкой перестройки на второй реакционной стадии. Там же был разобран вопрос о возможной роли цепных процессов в гетерогенном катализе, и показано, что химическая цепь, переходящая в объем в виде частиц со свободными связями (радикалы, атомы), не способна активировать процесс, так как отрыв таких частиц слишком сильно повышает его энергетический барьер, и что такую активацию способна произвести только энергетическая цепь.

Настоящая статья является развитием этого вывода.

Две формы катализа

Явления катализа обычно стремятся свести к комбинации валентных актов, т. е. к обмену связями или электронами, происходящему в условиях статистического и энергетического равновесия с внешней средой. Эта валентная форма катализа считается столь универсальной, что обычно даже не ставится вопрос о существовании какой-либо другой его формы*. А между тем эта другая форма существует и весьма широко представлена в виде биологического ферментного катализа, охватывающего огромную область каталитических превращений в живом веществе. При этом абсолютная активность ферментов (рассчитанная на одну активную группу) достигает иногда огромных величин, на много порядков превышающих даже самые производительные неорганические катализаторы. Поэтому в своей последней работе по механизму катализа я должен был указать, что валентный механизм каталитического действия нельзя признать вполне общим и что должна существовать иная, весьма мощная форма каталитической активации, реализующаяся в биокатализе. Поэтому выносить биокатализ за границы общей теории катализа, как это обычно

* Такие явно не валентные формы катализа как орто-пара-превращение водорода под действием магнитного поля парамагнитных частиц, представляют особые и единичные случаи.

делается, значит уклоняться от рассмотрения самой важной формы активации, которая нам известна, и пытаться искать разгадку катализа в его более вялых формах. По этой же причине вопрос о различии и сходстве гетерогенных (неорганических) и микрогетерогенных (биологических) катализаторов имеет принципиальное значение для разбираемой темы, так как именно здесь наиболее типично выражена, с одной стороны, обычная валентная, а с другой — особая энергетическая форма катализа.

Нужно подчеркнуть, что между гетерогенным катализатором и ферментом имеется важный сближающий момент, заключающийся в двухкомпонентности типа их структуры: гетерогенный катализатор представляет структуру, состоящую из активного центра (ансамбля атомов) и адсорбционно связанного с ним носителя, роль которого играет или посторонняя подкладка, или кристаллическая решетка самого катализатора:

гетерогенный катализатор = (активный ансамбль) · (инертный носитель или собственная кристаллическая решетка)

Аналогично этому, ферменты дуалистического типа, согласно схеме Вильштеттера—Краута, состоят из агона, играющего роль активного центра и белкового носителя (ферона):

фермент = [активная группа (агон)] · [специфический белковый носитель (ферон)]

Агон фермента обычно представляет простую функционально-активную группу, связанную с активирующими аддендами или балластными группами, белковая же молекула, или ферон, представляет аналог кристаллической решетки гетерогенного катализатора.

Однако, несмотря на указанное глубокое сходство типов строения, физико-химическое различие между катализатором и ферментом (не говоря уже об их чисто химическом различии) выражено весьма резко. Первым существенным различием является низкая абсолютная активность большинства неорганических катализаторов (рассчитанная на один активный центр) сравнительно с огромной удельной активностью многих ферментов. Другим, может быть, еще более существенным отличием гетерогенных катализаторов от ферментов является их практическая неспособность к сколько-нибудь значительному повышению активности, кроме самой простейшей, сводящейся к развитию поверхности и обрастанию ее атомной фазой. Это особенно контрастирует с огромной способностью ферментоидных катализаторов к структурной активации.

Действительно, явление промотирования, смешанного катализа, действие микропримесей в случае неорганических катализаторов редко способны повысить их активность более чем на один порядок. Даже полупроводники, столь чувствительные по своим физическим свойствам к примесям и дефектам решетки, показывают при этом весьма небольшой положительный рост каталитической активности и даже меньший, чем металлы*. Можно было бы привести много примеров подобной «неактивируемости» неорганических кристаллических катализаторов. Некоторые из них даны в табл. 1.

Полной противоположностью этому является ярко выраженная способность ферментоидных молекул, содержащих ионные или полярные

* Это отличие металлов от полупроводников получает естественное объяснение в теории каталитических дефектов на кристаллических катализаторах, развитой О. М. Полтораком. Объясняется оно тем, что возникновение активных центров на металлических кристаллах в виде адсорбированных атомных ансамблей сильно зависит от размера и характера огранения кристаллов, в то время как у полупроводников такой зависимости нет [4].

Таблица 1

Слабая активируемость кристаллических неорганических катализаторов

№	Процесс и катализатор	Максимальная степень активации	Авторы
	А. Металлические катализаторы		
1	Разложение H_2O_2	7,6	[5]
	Pt-золь/Pt-чернь		[6]
2	Синтез NH_3		
	Fe + 1,35% Al_2O_3/Fe (чист.)	5,0	[7]
3	Дегидратация C_2H_5OH		
	Cu + 13 ат. % MgO/Cu (чист.)	3,1	[8]
	Cu + 24,8 ат. % MgO/Cu (чист.)	2,5	
4	Крекинг гексана		
	Mo + 3,4 ат. % Si/Mo (чист.)	2,7	[9]
	Крекинг циклогексана	12,6	
	Mo + 34 ат. % Si/Mo (чист.)		
5	Восстановление CO до CH_4		
	Ni + 18% Zr/Ni (чист.)	8,9	[10]
	Ni + 7% Si/ZnS (чист.)	12,3	
	Ni + 5% Ce/ZnS (чист.)	17,7	
	Б. Полупроводниковые катализаторы		
6	Разложение N_2O		
	NiO + 1 мол. % SiO_2/NiO (чист.)	1,6	[11]
7	Разложение метанола		
	ZnS + 10^{-4}% Cu/ZnS (чист.)	1,6	[12]
	ZnS + 10^{-5}% Cu/ZnS (чист.)	1,9	
	ZnS + 340 ед. избыточн. Zn/ZnO (чист.)	3,0	[13]
8	Обмен $H_2 \rightarrow D_2$		
	ZnO + Al_2O_3/ZnO (чист.)	1,5	[14]
	ZnO + 1 мол. % Ca_2O_3/ZnS (чист.)	6,0	
9	Окисление CO		
	а) Fe_3O_3 + 8,1% Al_2O_3/Fe_2O_3 (чист.)	2,5	[15]
	б) NiO + 0,01 мол. % GeO_2/Ni (чист.)	1,8	[16]
10	Разложение H_2O_2		
	а) Fe_3O_4 + 2% Al_2O_3/Fe_3O_4 (чист.)	1,9	[17]
	б) MgO + 0,8% SnO_2/MgO (чист.)	4,5	[18]
	в) MgO + 0,4% Sb_2O_3/Mg (чист.)	3,1	[18]
11	Окисление H_2		
	NiO + 0,5% Pb/NiO (чист.)	2,5	[18]

руппы, сильно активироваться при усложнении структуры присоединенных к ним аддендов и носителей. Эта их способность столь типична и выражена столь сильно, что проявление ее было выделено нами в виде особого класса каталитических явлений и названо «эффектом агравации».

Типичным примером молекулярной и адсорбционной агравации является активация NH_2-группы путем присоединения к ней все более усложняющихся аддендов (органических радикалов) [21] и адсорбции на соответствующих носителях [22]. Эти данные приведены в табл. 2 и на рис.1. Из них ясно видно быстрое и закономерное (примерно экспоненциальное [25]) возрастание активности аминогруппы по мере усложнения молекулярных структур, к которым она присоединена, и еще большее увеличение активности этих структур при их адсорбции на неорганических и орга-

Таблица 2

Сильная активируемость молекулярных органических катализаторов (ферментоидов).
Эффект молекулярной и адсорбционной активации NH_2-группы при каталитическом декарбоксилировании

Катализатор	Формула: активная группа NH_2 · агравирующая часть [агграватор]	Носитель	Степень активации f	Молекулярный вес агравирующих аддендов M
Метиламин	$NH_2\cdot[CH_3]$	Без носителя	1	15
Гликокол	$NH_2\cdot[-CH_2 \cdot COOH]$	» »	18	59
Фениламиноуксусная кислота	$NH_2\cdot$[—CHCOOH, бензольное кольцо]	» »	30	135
изо-Пропиламин	$NH_2\cdot[CH(CH_3)CH_3]$	Уголь	38	44
Бутиламин	$NH_2\cdot[CH_2CH_2CH_2CH_3]$	Уголь	46	67
Этилендиамин	$NH_2\cdot[CH_2-CH_2]\cdot NH_2$	Уголь	88	28
		Волокно	175	28
Амиламин	$NH_2\cdot[CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3]$	Уголь	96	71
Гликокол	$NH_2\cdot[CH_2COOH]$	Al_2O_3	200	59
Лейцин	$NH_2\cdot[CHCOOH-CH_2CHCH_3-CH_3]$	Al_2O_3	250	115
Аланин	$NH_2\cdot[-CHCOOH-CH_3]$	Al_2O_3	264	73
Аминоксиндол	$NH_2\cdot$[—CH—, CO, NH, бензольное кольцо]	Без носителя	690	132
Аминонафтоксиндол	$NH_2\cdot$[—HC—, OC, NH, нафталиновое кольцо]	» »	1310	182
Оксиаминонафтоксиндол	$NH_2\cdot$[—HC—, OC, NH, OH, нафталиновое кольцо]		3000	198
Цистин	NH_2[—CHCOOH, CH, S, S, NH_2, CH—COOH]	Al_2O_3	10 000	209
Фермент карбоксилаза (фосфорилированный) витамин B_1	$NH_2[CH_{17}N_3O_7P_2]$	Белок	$3\cdot10^7$	377

ческих носителях. В результате этой двойной активации, карбоксилаз-я активность NH_2-группы, считая от метиламина в растворе до цистина Al_2O_3*, возрастает приблизительно в 10 000 раз, а считая до самого фермента карбоксилазы в 10 000 000 раз.

Таким образом, если активация неорганических кристаллических катализаторов в редких случаях переходит за пределы одного порядка, то ферментоидных катализаторов эффект агравации способен поднимать производительность активной группы в миллионы и десятки миллионов раз. Ярким примером этого, помимо карбоксилазного процесса, может служить каталазный процесс, т. е. разложение H_2O_2, приведенный в табл. 3. Начиная от Fe^{3+}-иона в растворе, через гемин в растворе, далее, гемин на носителе и до самого фермента каталазы (т. е. гемина на специфическом белке), активность возрастает в 10 000 000 раз, и оказывается в несколько сот раз выше самого активного неорганического катализатора — атома Pt, адсорбированного на решетке платины. То же самое можно видеть из сопоставления активностей и других ферментов с соответствующими неорганическими катализаторами, приведенными в той же таблице.

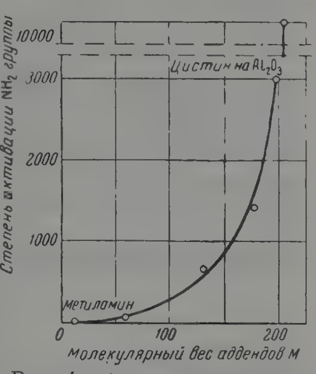


Рис. 1. Агравационная активация NH_2-группы при декарбоксилировании α-кетокислот

Вместе с тем, отвлекаясь от характера процесса, можно заметить, что наиболее активные неорганические катализаторы, как уже упомянутый Pt_1/ решетка Pt, способны даже перегонять некоторые ферменты. Это показывает, что абсолютная активность ферментов отнюдь не является недостижимой для неорганических катализаторов.

Тот же агравационный механизм действует и в живой природе, при активации биологически деятельных естественных и синтетических веществ, выполняющих различные функции в организме, как это было найдено ранее [27].

Для этих веществ также оправдывается найденный для катализа показательный закон агравации, который здесь может быть записан так:

$$[\mathrm{Dos}]_{г\text{-}моль} = [\mathrm{Dos}]^0_{г\text{-}моль} e^{-\beta M}, \quad (1)$$

где $[\mathrm{Dos}]_{г/моль}$ — г-молекулярная биологически действующая доза, β — коэффициент агравации, составляющий от $^1/_{50}$ до $^1/_{20}$.

Общий вывод из этих исследований тот, что и в обычном катализе органическими молекулами, и в их биологическом действии для получения данного эффекта требуется, как правило, тем меньшая доза вещества, чем сложнее его строение.

Поэтому простые, «легкие» структуры, несмотря на наличие нужных валентных групп, имеют мало шансов на высокую активность, которая для «легких» молекул ($M \leqslant 200$) не спускается в отношении биологически действующей дозы ниже 10^{-3} *г-молей*, т. е. десятых долей грамма. Наоборот, молекулярные веса особо активных веществ, действующих в количестве долей миллиграмма, как правило, лежат выше 500. В среднем увеличение молекулярного веса на 100 единиц, т. е. примерно на 7 CH_2-групп,

* Из табл. 2 видно, что адсорбционная агравация по приросту активности как бы эквивалентна повышению молекулярного веса агравирующих аддендов в среднем на 40—60 единиц.

По абсолютной активности адсорбированные амины лежат примерно в 10—30 раз выше.

Таблица 3

Сравнительные абсолютные активности ферментов и катализаторов

Процесс	Катализатор	$t°$, C	Тепловой эффект процесса, Q_p	Активность в числе молекул субстрата, превращаемых в 1 сек активным центром катализатора или одной молекулой фермента a
I. Разложение перекиси водорода				
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Фермент каталаза *	0	+46,2	300 000
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Pt_1 на решетке Pt	20	46,2	100
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Pt_2 на инерт. носителе	20	46,2	1,5
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Гемин на угле	18	46,2	0,5
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Гемин в растворе	0	46,2	0,03
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Fe^{3+}-ион в растворе	30	46,2	0,002
II. Окисление полифенолов				
$C_6H_4(OH)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_4O_2 + H_2O$	Фермент полифенолоксидаза	20	+26	1 200
III. Гидрирование				
а) $(K_0I)\ H_2 + CH_3COH \rightarrow C_2H_5OH + (K_0I)$	Фермент алкогольдегидраза	20	+20	330
б) $H_2 + RCH{=}CH \rightarrow RCH_2{-}CH_3$	Pt_2 на решетке Pt	25	+30	5
$H_2 + RCH{=}CH \rightarrow RCH_2{-}CH_3$	Pt_2 на инертном носителе	25	+30	0,5
IV. Окисление аминокислот				
$R \cdot CH(COOH) \cdot NH_2 + O \rightarrow R \cdot C(COOH){=}NH + H_2O$	Фермент оксидаза	38	+10	32
V. Декарбоксилирование α-кетокислот				
$CH_3COCOOH \rightarrow CH_3COH + CO_2$	Фермент карбоксилаза	30	+0,3	16
$CH_3COCOOH \rightarrow CH_3COH + CO_2$	Цистин на Al_2O_3	30	+0,3	0,012
$CH_3COCOOH \rightarrow CH_3COH + CO_2$	Оксиаминонафтоксииндол в растворе	30	+0,3	0,004

* Кроме каталазы все активности ферментов взяты из книги Э. Болдуина [24]. Для каталазы взято значение, полученное из данных Эйлера и Иозефсона [24], рассчитанное для концентрированной H_2O_2, равной 0,1 *моль/л*. Для процесса I тепловой эффект хорошо известен; для процесса II тепловой эффект рассчитан О. М. Полтораком [25] из теплот сгорания *p*-формы. Для процесса IV тепловой эффект рассчитан им же по энергиям связей. Для процесса III тепловой эффект + 26 *ккал* относится к гидрированию свободным водородом; для реакции с [(кодегидразой I) $\cdot H_2$] он будет несколько отличаться, но, вероятно, не на много, поскольку тепловой эффект $K_0I \cdot H_2 \rightarrow K_0I + H_2$ не может быть значительным. Для процесса V тепловой эффект вычислен из теплоты сгорания пировиноградной кислоты, определенной Блашко [26], и отвечает превращению твердой кислоты в жидкий ацетальдегид.

уменьшает активную дозу в 8 раз. Практически все естественные активные структуры относятся к сильно агравированным формам*.

Эффект агравации имеет явно не валентную природу, так как присоединение сложных аддендов к иону или полярной группе существенно не влияет на их валентное состояние, как это показывают прямые спектроско-

* Из известных индивидуальных веществ, по-видимому, наивысшей биологической активностью обладает кобальт-содержащий витамин B_{12} (молекулярный вес > 1300), действующая доза которого составляет от $2 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ *г* или $\approx 1,5 \cdot 10^{-9}$—$3 \cdot 10^{-8}$ *г-молей*.

ические определения. Не перенося весь центр тяжести на структурно-лентный фактор («фермент подходит к субстрату, как ключ к замку»), торый усиленно выдвигался в науке со времени Фишера, Эрлиха и ргенрота, концепция агравации старается найти более общий механизм тивации сложных структур. Действительно, хотя имеется много данных тонкой настройке биологических катализаторов на определенный суб-рат и процесс, все они не в состоянии разъяснить основную загадку окатализа: почему ферменту, выполняющему такие простые функции, к разложение H_2O_2, отщепление CO_2 от α-кетокислот, выделение CO_2 H_2CO_3, требуется такая исключительная сложность строения? Зачем рментному «ключу» при такой простой «бородке», т. е. активной группе, еть такую огромную и замысловатую «ручку»?

Очевидно, структурно-химическая, т. е. чисто валентная точка зрения ускает здесь из вида какой-то очень важный фактор. Поэтому уже первых работах [28], посвященных эффекту агравации, пришлось до-стить его энергетический характер, введя понятие о потенциале аграва-и $\varphi_м$, понижающем энергию активации процесса.

О. М. Полторак [25] обратил внимание на то, что средняя квадратичная величи-флуктуации энергии $\delta\bar{\varepsilon}$ в молекулярных системах, согласно Гиббсу, связана с мо-рной теплоемкостью:

$$\delta\bar{\varepsilon} = \sqrt{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}} = CT\sqrt{C_р} \qquad (2)$$

е ε — фактическая энергия молекулы, $\bar{\varepsilon}$ — ее средняя энергия), а эта последняя органических молекул (которые обычно являются агграваторами) закономерно стет с их молекулярным весом, в противоположность теплоемкости неорганических ществ. Тогда, приняв, что потенциал агравации пропорционален флуктуационному коплению энергии в агграваторе, например, за счет теплоты реакции, можно получить ражение для эффекта агравации, функционально близкое к приведенному эмпири-кому уравнению.

Рекуперация энергии и автоактивация ферментов и катализаторов

С особой убедительностью энергетическая природа эффекта агравации оявляется в отчетливой зависимости между удельной активностью рментов (числом превращающихся молекул субстрата на одну активную уппу фермента или на одну его молекулу в одну секунду) и тепловым фектом энзиматической реакции (см. табл. 3 и прямую I на рис. 2). о приводит к возможности выразить удельную активность ряда рментов $a_ф$ в виде общей показательной функции от теплового эф-кта катализируемой реакции $Q_р$:

$$a_ф = a_0 e^{\gamma Q_р} \approx \underbrace{(1 \div 2)}_{\substack{\text{валентная}\\\text{активность}\\\text{центра}}} \underbrace{e^{0,23 Q_р}}_{\substack{\text{энергетическая}\\\text{автоактивация}\\\text{центра}}}, \qquad (3)$$

е γ представляет коэффициент возврата энергии реакции на автоактива-ю центра. Из приведенного уравнения видно, что для реакции с тепло-м эффектом, близким к нулю, или для таких систем, где степень возврата ергии реакции близка к нулю, удельная ферментная активность отве-ет превращению всего лишь нескольких молекул субстрата на одну тивную группу в секунду, что ставит ее совершенно в один ряд с ак-вностью самых обычных неорганических катализаторов. Это выражается том, что ферментная прямая I вблизи $Q_р = 0$ пересекается с линейной лосой III для атомных адсорбционных катализаторов (рис. 2).

Это количественное сближение сложного ферментного симплекса элементарным неорганическим катализатором при изменении энергети-ских параметров реакции представляется весьма важным фактом, кото-й создает возможность перекинуть мост между неорганическим и фер-

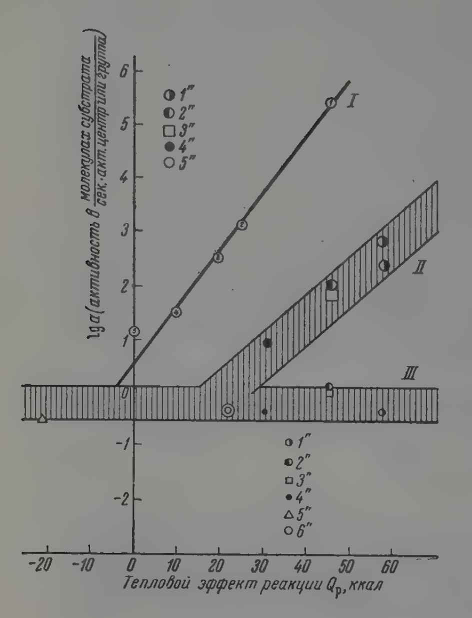


Рис. 2. Энергетическая автоактивация ге терогенных катализаторов и ферментов *I*. Активность ферментов (активные груп пы на белковых носителях). *1* — каталаза *2* — полифенолоксидаза; *3* — алкогольде гидраза; *4* — оксидаза аминокислот; *5* — карбоксилаза. *II*. Активность кристалли ческих катализаторов (атомные ансамбли на собственной кристаллической решетке) *1″* — катализ гремучего газа на Pt_1/[Pt (верхняя точка для катализа нестехиомет рической смеси в газовой фазе при 100° C нижняя — для катализа стехиометричес кой смеси в растворе при 25° C); *2″*— раз ложение H_2O_2 на Pt_1/[Pt]; *3″* — окисле ние SO_2 на Pt_1/[Pt]; *4″* — гидрогенизаци на Pt_1/[Pt]; *5″* — синтез NH_3 на Fe/[Fe] *III*. Активность адсорбционных катали заторов (атомные ансамбли на инертны носителях): *1″* — катализ гремучего газ на Pt_1/уголь; *2″* — разложение H_2O_2 н Pt_1/SiO_2; *3″* —окисление SO_2 на Pt_1/SiO_2 *4″* — гидрогенизация на Pt_2/SiO_2; *5″* — разложение метанола на Zn_1/SiO_2; *6″* — синтез NH_3 на Fe_3/уголь, Al_2O_3, асбес

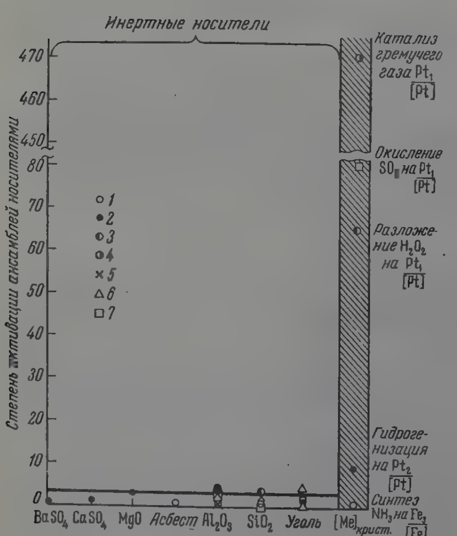


Рис. 3. Влияние природы носителей на ак тивность атомных ансамблей Me_n: *1* — гид рирование ненасыщенных углерод-угле родных связей на Pt (активный ансамбл Pt_2); *2* — синтез NH_3 на Fe (активны ансамбль Fe_3); *3* — разложение H_2O_2 на P (активный ансамбль Pt_1); *4* — катализ гре мучего газа на Pt (активный ансамбль Pt_1 *5* — окисление NH_3 на Pt (активный ан самбль Pt_1); *6* — восстановление NO_2-груп пы в пикриновой кислоте на Pt (активны ансамбль Pt_1); *7* — окисление SO_2 на P (активный ансамбль Pt_1)

ентным катализом. Это же вплотную подводит к принципиальному вопросу: является ли описанная энергетическая, невалентная активация рментов их исключительной особенностью, или она в какой-то мере рисуща и простым каталитическим системам: атомным ансамблем и неорническим кристаллическим катализаторам?

Знание абсолютных активностей каталитических центров, полученное а основе теории ансамблей, позволяет взяться за решение этого опроса. Исследование активности атомных ансамблей на разных носителях приводит к картине, иллюстрируемой рис. 3. Пересадка данного атомого ансамбля с одного инертного носителя на другой практически е меняет его активности. Это видно из того, что точки, расположенные в лей части этого рисунка, отвечающие таким носителям, как $BaSO_4$, $CaSO$, gO, SiO_2, асбест, Al_2O_3, уголь,— все лежат в пределах полупорядка каждом случае за единицу активности ансамбля принято его наименьшее начение на одном из носителей). Среди этих инертных носителей трудно же указать какой-либо выделяющийся по своему действию на активный нсамбль. Таким образом, атомные ансамбли явно отличаются по своему ношению к инертным носителям от ферментоидных катализаторов, очень вствительных к природе носителя (см. [27, 28]). Однако картина еняется, когда мы доходим до металлических носителей, обозначенных а рис. 3 символом [Me], под которым понимается кристаллическая решетка самого катализатора. Как видно из этого рисунка, комбинация активного ансамбля с решеткой катализатора, как правило, дает резкое увеличение ктивности ансамбля. Это увеличение имеет весьма разное начение. Так, для синтеза аммиака адсорбция трехатомного ансамбля ез на кристаллах самого железа не дает никакого роста активности, по равнению с инертными носителями. В случае гидрирования замена инертого носителя решеткой платины приводит примерно к 10-кратному увеличению активности. Дальше эта активация возрастает, и в случае катализа гремучего газа увеличение активности Pt_1 на решетке платины по равнению с инертным носителем составляет 470 раз. Более подробно ти данные приведены в табл. 4.

Здесь нужно пояснить, как определялось число активных ансамблей на металлических катализаторах. В ряде случаев (распад H_2O_2, катализ гремучего газа) эта личина определялась методом активных ансамблей из данных по отравлению катализаторов, так как эта теория позволяет определить из кривой отравления число миграонных ячеек на поверхности катализатора. В случае активных черней, термодинаически весьма неравновесных, эти ячейки малы (порядка 5—10 атомных площадей) практически все заняты активными ансамблями (см. [1, б]), т. е. атомной фазой; о позволяет приближенно приравнять число ячеек числу ансамблей и вести расчет тивности на число ячеек. Эти данные являются достаточно надежными (во всяком учае сравнимыми друг с другом), и они в основном использованы для указанных оцессов (табл. 4). По смыслу такого расчета активность ансамбля на собственной шетке может быть только преуменьшена. Поскольку по окислению SO_2 в SO_3 не елось таких данных, расчет активности кристаллического катализатора велся на лное число атомов его поверхности, заведомо зная, конечно, что не вся поверхность тализатора является активной. Для этого случая была взята величина активности, лученная из данных В. С. Чесаловой, измерившей каталитическую активность атиновой жести с известной геометрической поверхностью. Здесь величина активсти, с одной стороны, преуменьшена за счет допущения активности всех атомов верхности, а с другой — преувеличена за счет преуменьшения истинной величины верхности. В результате возможной компенсации двух погрешностей конечный зультат, быть может, не очень далек от действительности. Вообще же очевидно, что всех случаях, где активность центров определялась в предположении активности ех атомов поверхности, она заметно преуменьшена.

Для гидрогенизационного катализа был в основном применен третий, вероятно, иболее надежный метод сопоставления активностей ансамблей на инертной поверхнос и на подстилке из атомов катализатора, основанный на измерении активности атомов атины в различных ансамблях, возникающих на полиэкстремальной кривой (т. е. сожащей несколько максимумов активности). Такие кривые были получены в нашей боратории для распада перекиси водорода (Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская [35]; . А. Лопаткин, В. И. Шехобалова и В. П. Лебедев [36]) и для гидрирования (Н. И. Ко-

Таблица 4

Активация металлических ансамблей собственной решеткой

Каталитический процесс и активный ансамбль	Темловой эффект реакции Q_p	Средняя активность одного ансамбля в числе молекул субстрата, превращаемых в 1 сек.		Коэффициент активации ансамбля собственной решеткой	Авторы опытных данных и расчетов
		на инертных носителях	на собственной решетке		
262 $CH_3CH \rightarrow CO + 2H_2$/активный ансамбль Cd_1	—22 *ккал*	0,0015	~0,002	1	Данчевская и Кобозев [29]
360/активный ансамбль Zn_1	—22 *ккал*	0,25			[29]
450 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$/активный ансамбль Fe_3	22 *ккал*	0,48	0,51 (мелкокристаллический порошок)	1	Кобозев, Клячко-Гурвич [30], Евдокимов [31], Мт-Митташ [34], Кейнека * Алмквист и Блэк * [7]
25 Гидрогенизация ненасыщен. углерод-углеродных связей $H_2 + R'CH{=}CHR'' \rightarrow R'CH_2{-}{-}CH_2R'$/активный ансамбль Pt_2	30 *ккал* (в среднем)	0,5	5	10	Кобозев, Мальцев [32]
20 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ активный ансамбль Pt_1	+46,2 *ккал*	1,5	96 (чернь, золь)	65	Кобозев, Решетовская [34], Лебедев, Лопаткин [35], Крылова; Стрельникова [36] [37] Бредиг-Икеда [38], Мэкстед * [6]
450 $SO_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_3$/активный ансамбль Pt_1	46 *ккал*	0,85	0,85 ~70 (фольга)	80	Кобозев, Шехобалова, Крылова [39], Боресков * [40], Чесалова [41]
$25 H_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow H_2O$ (пар)/активный ансамбль Pt_1	58 *ккал*	0,54	255 (золь) 640 (проволока)	470	Кобозев, Решетовская [34], Эрнст * [42], Боресков * [43]
Активность ансамбля Pt на решетке Ni					
25 Гидрогенизация коричной кислоты/активн. ансамбль $Pt_2 \Big\vert \frac{Ni\text{крист.}}{SiO_2}$		0,2	—	—	Бухман и Сокольский [44]
25 Гидрогенизация 2-метил-4-метокси-2-3-бутена/ /активный ансамбль Pt_2/Ni Ренея	30 *ккал*	0,14	—	—	Щеглов и Сокольский [45]
25 Гидрогенизация стирола/активный ансамбль Pt_2/Ni Ренея	—	1,35 в средн. 0,56	—	—	[45]
			(близко к средней активности Pt_2 на инертном носителе—0,5)		

Примечания: 1) Гидрогенизационная активность центра Pt_2 на инертном носителе и на платиновой грани $[Pt_5]$ и $[Pt_{10}]$ определялась из гидрирования 1-гептена, циклогексена, метиленциклогексана, 1-3-циклогексадиена (подробней см. работу А. Н. Мальцева и Н. И. Кобозева

…озев и Н. А. Решетовская [35] и Н. А. Мальцев, Н. И. Кобозев и А. К. Семенова [34]). …случае гидрирования непредельных углеводородов разной структуры на платине, …сорбированной на силикагеле, оказалось возможным теоретически интерпретировать три полученных максимума активности — при $n = 2$, при $n \sim 7$ и при $n = 12 \div 14$, и, рассчитав индивидуальные активности соответствующих центров: Pt_2, Pt_7, Pt_{12-14}, определить отсюда степень активации центра Pt_2 элементом решетки …виде отношения a_{Pt_7}/a_{Pt_2} и $a_{Pt_{12-14}}/a_{Pt_2}$.

Последние два ансамбля уже могут рассматриваться как сочетание элементар…ого активного центра гидрогенизации и закристаллизованной подстилки из 5—10 …омов платины, т. е. как модель активного центра, сидящего на кристаллической …шетке (подробней см. [34]).

В табл. 4 внесены также величины, полученные пересчетом данных Г. К. Борескова по активности массивной платины при катализе гремучего газа, а также данные … В. Сокольского с сотрудниками по гидрированию непредельных углеводородов … платине, нанесенной на адсорбированный никель и на скелетный никель Ренея. …ти последние случаи представляют особый интерес, так …к здесь осуществляется симбиоз активных ансамблей …латины с кристаллической фазой инородного катализа…ра. Нужно отметить, что при опытах Д. В. Сокольского …м никель был каталитически недеятельным.

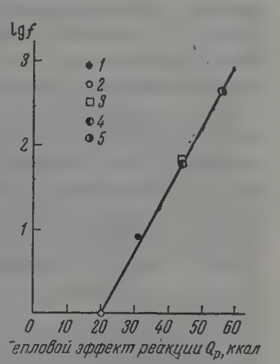


Рис. 4. Степень активации атомных ансамблей Me_n собственной решеткой в зависимости от теплового эффекта реакции: 1 — гидрогенизация ненасыщенных углеродных связей на Pt; 2 — синтез NH_3 на Fe; 3 — окисление SO_2 на Pt; 4 — разложение H_2O_2 на Pt; 5 — катализ гремучего газа на Pt

Возвращаясь к рис. 3 и к табл. 4, мы видим, …то должны ограничить свое первоначальное …редставление о безразличном отношении атом…ых металлических ансамблей к носителям, на …оторых они адсорбированы. Это остается справедливым для инертных носителей типа окислов, …олей, угля, но не для собственной кристаллической решетки. Что касается железного аммиачного …атализатора, у которого активность ансамбля Fe_3 не зависит от природы носителя, включая …юда и кристаллическую решетку самого железа, …о этот случай не может быть распространен на …се процессы по причинам, указанным ниже.

Дальнейший анализ показывает, что активи…ующее действие кристаллической решетки ка…ализатора на ансамбли, резко отличающее ее от …ндифферентных носителей, так же как у фермен…ов, носит энергетический характер. Это видно из …ого, что эта активация, выраженная в виде отно…шения (f) активности ансамбля на кристаллической решетке к его активности на индифферент…ом носителе (f — степень активации), показывает …сную зависимость от теплового эффекта каталитического процесса* …рис. 4). Как видно из этого рисунка, степень активации ансамбля его …обственной решеткой растет по тому же экспоненциальному закону с …величением теплового эффекта катализируемой реакции, как и активность ферментов:

$$f = e^{\gamma (Q_p - q)} \approx e^{0,16 (Q_p - 20)}, \qquad (4)$$

$$\lg f = -0,4 + 0,07\, Q_p, \qquad (5)$$

…остигая для реакций с большими тепловыми эффектами высоких значений. Однако в отличие от ферментов здесь имеется некоторая минимальная …еличина теплового эффекта q (как раз отвечающая теплоте образования …ммиака), при которой энергетическая активация центра кристаллической …ешеткой еще не имеет места. Этот минимум составляет ~ 20 *ккал* на моль …ктивируемого компонента реакции. (Для сравнения брались наиболее

* Так как степень активации f представляет отношение активностей на решетке … на инертном носителе при одинаковой температуре, то влияние температуры здесь …лиминировано, и это позволяет сопоставлять между собой реакции при разных температурах.

активные катализаторы для каждого процесса, так как иное сопоставление было бы нехарактерным, причем все тепловые эффекты относились к молю активируемого компонента, а именно N_2, H_2 и O_2.)

Та же зависимость, но не степени активации, а самой активности центра на собственной кристаллической решетке от теплового эффекта реакции видна из полосы *II* на рис. 2. Мы видим, что несмотря на различие температур (что неизбежно сообщает точкам значительный разброс) все здесь наблюдается закономерное падение удельной активности ансамбля с уменьшением теплового эффекта реакции: так, активности менее экзотермических процессов все располагаются в нижней части графика *.

Если теперь обратиться к активности ансамблей не на решетке, а на индифферентных носителях (полоса *III* рис. 2), то здесь зависимость от теплового эффекта исчезает, и мы имеем практически горизонтальную полосу, заключающую точки для различных процессов. Этот важный факт говорит о том, что активация ансамбля энергией процесса связана с его фиксацией именно на собственной решетке и практически не осуществляется при адсорбции на инертных носителях.

Нужно, однако, указать, что при весьма слабых заполнениях поверхности инертных носителей активными ансамблями нами уже ранее наблюдалась аномально высокая активность этих центров, совпадающая с высоким парамагнетизмом и сильным тушением люминесценции первыми порциями наносимого металла. Это заставило придти к выводу о существовании особых активных центров на носителе — «ловушек энергии»,— в которых энергия предохраняется от рассеяния и идет на дополнительную активацию атомов катализатора, попавших в эту ловушку. Сказанное позволяет думать, что слабая активируемость многих неорганических катализаторов, объясняется тем, что их активные центры уже активированы контактом с собственной металлической решеткой. Таким образом, даже в случае простейших неорганических катализаторов, взятых в кристаллическом виде, часто мы имеем не чисто валентный механизм, а смешанный валентно-энергетический. Этот факт с новой стороны доказывает отсутствие кристаллической фазы катализатора на носителях при достаточных разведениях слоя, так как иначе зависимость абсолютной активности центра от Q_p для нанесенных и поликристаллических катализаторов была бы одинаковой, что не имеет места (ср. полосу *II* и *III* на рис. 2).

Можно было бы думать, что энергетическая автоактивация катализатора сводится к простому увеличению числа активных центров на решетке под действием энергии реакции, но расчет активности платиновой черни, сделанный в этом предположении, очень далеко расходится с опытом: так, приняв для индивидуальной активности ансамбля $Pt_1/[Pt]$ при разложении H_2O_2 величину, которую она имеет на инертных носителях (в среднем 1,5 молекулы H_2O_2/сек. центр, см. табл. 2), и рассчитав отсюда максимальную граммовую активность черни (т. е. допустив, что все атомы ее поверхности активны) мы получим значение активности около $5 \cdot 10^{-4}$ *г-молек* H_2O_2/1 *г* Pt сек.; в действительности же граммовая активность черни составляет $(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$ *г-молек* H_2O_2/1*г* Pt сек., т. е. в 20—40 раз больше. Фактическое расхождение будет еще резче, так как, конечно, не все атомы поверхности активны. Отсюда следует, что активирующее действие решетки не представляет простого увеличения числа центров того же сорта и той же активности. Приходится думать, что главную роль здесь играет повышение индивидуальной производительности активного центра за счет выделяющейся энергии реакции; возбужденная же решетка служит передатчиком этой энергии от центра к центру по некоторому эстафетному механизму (подобно перемещению «экситона» или «дырки»). В результате усиленной работы центров катализатора на его поверхности возникает «энергетическая лавина» или цепь, обрывом которой является

* Надо оговорить, что здесь не может быть речи о саморазогреве катализатора в прямом смысле слова, так как мощность, подаваемая на 1 $см^2$ поверхности катализатора, для этого слишком мала (особенно, учитывая, что катализаторы в большинстве случаев взбалтываются в жидкости), составляя, например, для распада H_2O_2 на платиновой черни не более $5 \cdot 10^{-3}$ *кал* в секунду на 1 $см^2$ поверхности, или ~ 1 *кал* в секунду на всю навеску платиновой черни.

ереход энергии в окружающую среду через тепловые колебания решетки ли электронные толчки. Расчет показывает, что достаточно, чтобы энерия активации процесса, необходимая центру, была скомпенсирована при изкотемпературном катализе на 3—4 *ккал*, а при высокотемпературном— а 6—7 *ккал*, чтобы его производительность возросла в несколько сот раз. ри весьма большой интенсивности процесса не исключена возможность азупорядочения поверхностных атомов решетки и появления новых активых центров.

Обратившись еще раз к рис. 2 и сопоставив уравнения энергетической втоактивации ферментов и неорганических катализаторов, мы увидим, то они могут быть выражены в виде следующего **общего закона ктивации катализаторов**:

$$a = a_0 e^{\gamma (Q_p - q)} = a^0 e^{\gamma \eta Q_p} \; \frac{\text{молекул субстрата}}{\text{сек. акт. центр или группа}} \tag{6}$$

е $(Q_p - q)$ — энергия, захваченная молекулярными аддендами, белком носителем или кристаллической решеткой катализатора; q — порог ергетической автоактивации; γ — коэффициент возврата энергии к аквному центру; $\eta = (Q_p - q)/Q_p$ — степень рекуперации энергии реакии катализатором или носителем (для $Q_p > q$); a_0 — валентная производительность центра или группы при $\gamma\eta Q_p = 0$. Существенное отличие ежду ферментом и гетерогенным катализатором заключается в числовых начениях этих коэффициентов, показанных в табл. 5.

Таблица 5

Тип катализатора	Порог энергетической автоактивации q, *ккал*	Степень рекуперации энергии η	Коэффициент возврата энергии γ	Активность a	
				Валентная активность центра $a_0 \frac{\text{молек}}{\text{сек. центр}}$	Энергетическая автоактивация центра
) Ферменты	0	1	0,23	$(1 \div 2)$	$(1—2)\ e^{0,23 Q_p}$
) Гетерогенные катализаторы:					
а) для $Q_p < 20$ *ккал*	20	$(0 \div 0,6)$	0,16	$(0,5 \div 1,5)$	$(0,5 : —1,5) \cdot 1$
б) для $Q_p \geq 20$ *ккал*	20	$(0 \div 0,6)$	0,16	1	$1 \cdot e^{0,16 (Q_p 20)}$

Замечательной особенностью ферментов, которая выделяет их среди стальных катализаторов и сообщает им столь высокую активность, являет- н их способность к практически полной рекуперации энергии реакции $\eta \sim 1$ или, что то же самое, $q \sim 0$), т. е. способность почти полностью ткачивать энергию реакции в белковый носитель и подпитывать ею ктивную группу. Что касается степени возврата энергии γ, то она меет у ферментов и гетерогенных катализаторов близкий порядок, и, ледовательно, не ею определяется их различие. Поэтому возможность адикального повышения активности обычных катализаторов нужно скать именно в увеличении η, т. е. полноты рекуперации энергии. Наприер, для катализаторов синтеза аммиака увеличение η от нуля (что отвеает применяемым сейчас железным катализаторам) до единицы (уровень ерментов) позволило бы поднять их активность приблизительно в 200 раз. величение же степени возврата энергии γ до уровня ферментов (от 0,16 о 0,23) даст рост активности всего лишь в несколько раз.

В явлении рекуперации энергии выражается физико-химическое сходтво между ферментами и гетерогенными катализаторами. Оно также позоляет понять необходимость сложной и тонкой архитектоники фермен-

тных молекул, так как столь полное сохранение энергии реакции от рассеяния возможно только в сложных структурах, достаточно изолированных от внешней среды и снабженных электронно-молекулярными механизмами, способными обращать энергию внутри каталитической системы. Аналогично тому, как у ферментов рекуперация энергии требует связи активной группы с молекулярными аддендами и специфическим белком, так у неорганических катализаторов она нуждается в контакте активного центра с собственной решеткой; так же как белковый носитель сам по себе неактивен, неактивна сама по себе кристаллическая решетка, и только их комбинация с активными группами или центрами дает высокодеятельные каталитические структуры.

Естественно, что структура ферментов, столь тщательно отобранная в результате миллионов лет биохимической эволюции живого вещества, представляет значительно более совершенный аппарат для рекуперации энергии, чем кристаллическая решетка, которая может быть уподоблена «конденсатору с потерями». Благодаря весьма полному захвату энергии белком, фактор энергетической активации у ферментов, выражаемый членом $e^{\gamma\eta Q_p}$, очень велик, достигая, например в случае каталазы, 50 000 актов на 1 валентный акт (как бы «длина энергетической цепи»); у лучшего же неорганического катализатора для распада H_2O_2 — платиновой черни или золя — он составляет всего около 70. Подобная подпитка активных центров за счет энергии реакции может рассматриваться как катализ в потоке собственной свободной энергии процесса.

Обнаруженный нашим анализом энергетический обмен между носителем и активными центрами или группами подтверждается фактами из фотохимии кристаллов, макромолекул и адсорбционных слоев, собранными и описанными в основном А. Н. Терениным [46]. Они указывают на возможность интенсивного энергетического обмена между адсорбционным слоем и носителем. Сюда относится сильное тушение флуоресценции крупных молекулярных агрегатов незначительными добавками тушителей, а также перехват энергии флуоресцирующими добавками. Так, добавка к антрацену незначительных количеств тетрацена полностью подавляет собственную флуоресценцию антрацена и ведет к возникновению интенсивно желтой флуоресценции тетрацена. Это показывает, что энергия, поглощенная кристаллом антрацена, способна без растраты перемещаться по нему и высвечиваться на тетраценовых центрах. Этот перенос энергии осуществляется и в обратную сторону — от кристалла к адсорбционному слою. Так, при окислении перманганатом кремнийорганического соединения — силоксена, на котором адсорбирован какой-либо краситель-люминофор (родамин В и др.), появляется яркая люминесценция, тождественная испусканию самого красителя. Следовательно даже большие порции энергии реакции способны сохраняться в кристалле и доходить до активных центров, в данном случае — молекул красителя.

Методом, изложенным в первой части работы [2], можно определит значение валентной энергии активации $(\mathscr{E})_{\text{валент}}$ для какого-либо про цесса, например для передачи Н-атома от донора [ВН] к акцептору [С через катализатор [Ф]

$$[C] + [BH] \xrightarrow{[\Phi]} [CH] + [B].$$

Ферментная энергия активации за счет энергетической подпитки буде меньше валентной величины на член: $0{,}14\,\eta Q_p$ (для $T \sim 300°$ K) и выра зится:

$$\mathscr{E}_\Phi = \underbrace{\frac{\beta\alpha' D_{B-H} - \alpha\beta'\varphi'_{C-H}}{2\alpha+\beta}}_{\mathscr{E}_{\text{валент}}} - \underbrace{0{,}14\,\eta Q_p}_{\Delta\mathscr{E}_{\text{подпитки}}} \qquad (7$$

(обозначения см. в первой части работы [2]). Первый член уравнени (7) не содержит каких-либо величин, специфических именно для фер ментного катализа, так как величины α, α', β, β', D_{B-H}, φ_{C-H} должн иметь одинаковый порядок для ферментных и каталитических процессов Специфичность заключается именно во втором члене, который у фермен тов имеет наивысшее значение $0{,}14\ Q_p$ за счет приближения степени ре

куперации η к единице. Из уравнения (7) можно определить валентную нергию активации для активной группы фермента. Так, например, случае каталазы получим $\mathscr{E}_{\text{валент}} = 12$ *ккал*, что практически совпадает с энергией активации для неорганических катализаторов (Fe^{3+}-ион, латиновая чернь, платиновый золь).

Резюмируя, можно сказать, что валентно-энергетическая форма катализа является наиболее общей и наиболее эффективной. Именно поэтому етерогенные и ферментные катализаторы, снабженные специфическими нергетическими емкостями в виде кристаллических решеток и белковых акромолекул, являются наиболее каталитически деятельными из изестных систем и составляют физико-химическую основу жизнедеятельости организмов и современных интенсивных технологических процессов.

Выводы

Дана новая концепция гетерогенного и ферментного катализа. Сопотавление абсолютной активности ферментных групп ($a_{ф}$) с тепловым эфектом энзиматического процесса (Q_p) выявляет между ними зависимость кспоненциального типа: $a_{ф} = a_{о} e^{\gamma Q_p}$. Таким образом, огромная производительность ряда ферментов, особенно окислительного класса (с большим Q_p) объясняется не особой валентной активностью простетических групп $a_{о}$), а их энергетической подпиткой за счет энергии реакции, захватыаемой белковым носителем (энергетическая автоактивация). Валентная же роизводительность простетических групп практически совпадает со средей производительностью активных центров обычных катализаторов (несколько молекул в секунду на один активный центр). Сравнение производиельности активных центров металлических катализаторов на собственной ешетке и на носителях показывает, что решетка катализатора активирует его центры, аналогично тому, как белковый носитель ферментов ктивирует простетические группы, причем эта активация растет с теплоым эффектом катализируемой реакции по уравнению того же типа:

$$a_{к} = a_{о} = e^{\gamma (Q_p - q)}$$

Существенное различие между ферментом и обычным гетерогенным катализатором заключается в том, что фермент способен к энергетической втоактивации своих групп, начиная с самых слабых тепловых эффектов $q \sim 0$, отсюда почти полная рекуперация энергии белковым носителем); кристаллические же катализаторы проявляют эту способность, начиная ишь с значительного теплового эффекта $\sim +20$ *ккал/моль* (большое расеяние энергии реакции кристаллической решеткой).

Таким образом, наряду с обычной валентной активацией превращаемых олекул обнаруживается существование особой энергетической активации а счет энергии реакции, захваченной сложной высокомолекулярной труктурой фермента или кристаллической решеткой катализатора. Предоложительно принимается, что захваченная энергия передается по ноителю (белку, кристаллу) в форме экситона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
13.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, а) 13, 1, 1939; б) 14, 663, 1940; в) 19, 71, 142, 1945; г) 21, 1413, 1947; д) Уч. зап. МГУ, вып. 66, 1957; ж) Успехи химии, 25, 545, 1956.
2. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 31, 2162, 1957.
3. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 31, 2391, 1957.
4. О. М. Полторак. Термодинамика реальных кристаллов и активные центры катализаторов (докл. диссертация МГУ 1958); Ж. физ. химии, 31, 977, 1957; 32, 534, 1958.

5. Bredig u. Müller v. Berneck, Z. phys. Chem., 31, 324, 1899; См. также [38].
6. Maxted, J. Chem. Soc., 121, 1760, 1922.
7. Almquist a. Black, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2814, 2820, 1926; Mittasch u. Kleinecke, Z. Elektrochem., 41, 274, 1938.
8. Palmer, Proc. Roy. Soc, 101, 175, 1922.
9. Griffitt a. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1223 (1945).
10. Medsforth, J. Chem. Soc., 45, 1071, 1923; 46, 1675, 1924.
11. К. Хауффе, Теория полупроводников и проблема гетерогенного катализа. Сборник статей по катализу. Электронные явления, ИИЛ, 1958.
12. И. В. Крылова, М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 29, 1684, 1955.
13. Л. И. Шехтер (И. А. Мясников, С. А. Пшежецкий), Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1958.
14. E. Mollinari a. G. Paravanno, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5233, 1953.
15. Eckell, Z. Elektrochem., 38 (9), 807, 1933.
16. G. Paravanno, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1352, 1448, 1958.
17. О. И. Блох и Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 8, 492, 1934.
18. П. М. Жаброва и В. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа, 6, 151, 1949.
19. Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 31, 937, 1957.
20. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 27, 761, 1953; 30, 700, 1956.
21. Langenbeck, Die organische Katalysatoren u. ihre Beziehungen zu den Fermenten, 1943.
22. Н. И. Кобозев, Лифшиц и Гайсинская Уч. зап. МГУ, вып. 174, 1955.
23. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 21, 1413, 1947.
24. Э. Болдуин, Основы динамической биохимии, ИИЛ, 1949.
25. О. М. Полторак, В сборнике Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 118.
26. Blaschko, Biochem. Z., 158, 428, 1925.
27. Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, вып. 174, 125, 1955.
28. Н. И. Кобозев. Уч. зап. МГУ, вып. 86, 1946.
29. М. Н. Данчевская и Н. И. Кобозев. Ж. физ. химии., 34, № 8, 1960.
30. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Ж. физ. химии, 13, 27, 1939.
31. В. Б. Евдокимов, В сборнике Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 125, 1955.
32. H. A. Mittasch u. Kleinecke, Z. Elektrochem, 38, 666, 1932.
33. Н. А. Мальцев, Н. И. Кобозев, А. В. Семенова, Е. И. Карпова, Ж. физ. химии, 34, 1190, 1960.
34. Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Ж. физ. химии, 23, 288, 1949.
35. А. А. Лопаткин, В. И. Шехобалова и В. П. Лебедев, Ж. физ. химии, 28, 2222, 1956.
36. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев, Ж. физ. химии, 30, 639, 1956.
37. А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова, Н. С. Осипова и В. П. Лебедев, Вестн. МГУ, № 5, 215, 1957.
38. Bredig u. Ikeda, Z. phys. Chem., 37, 8, 1901.
39. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 26, 72, 1972; В. И. Шехобалова и Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 26, 703, 1952.
40. Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 29, 2086, 1955.
41. В. С. Чесалова и Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 30, 2560, 1956.
42. Ernst, Z. phys. Chem., 37, 448, 1901.
43. Г. К. Боресков, Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 31, 937, 1957.
44. С. П. Бухман и Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, Сер. химич. вып. 2, 64, 1948.
45. Д. В. Сокольский и Щеглов, Изв. АН КазССР, Сер. химич. вып. 5, 39, 1953.
46. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.
47. И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 31, 2725, 1957.

ON THE MECHANISM OF CATALYSIS. III

N. I. Kobozev (Moscow)

S u m m a r y

An exponential relation has been found between the heat effects of a reaction and he absolute efficiency of the active groups of enzymes and of the active centers of catalysts on their own lattice (the activity of the latter being determined on the basis of the heory of ensembles):

$$a = a^0 e^{(Q_{react} - q} \frac{\textit{molec. substrate}}{\textit{sec. active center (group)}}$$

This relation is interpreted as the result of seizure of part of the energy by the protein carrier (enzymes) or crystal lattice (catalysts) with subsequent gradual feeding of he active groups and centers with this energy ($Q_{react} - q$) («energical self-activation»). The quantity q expresses the energy loss in recuperation. It is considerably lower in the ase of protein carriers ($q \sim 0$), than in the case of crystal lattices ($q \cong 20$ kcal) and, orrespondingly the degree of energy recuperation of the former is considerably higher. This is responsible for the very high efficiency of the enzymes, particularly of the oxidative type (large values for the Q_{react} of the reaction) due to energical self-activation. At the ame time the valence efficiencies (a_0) of the active groups of the enzymes and the active enters of the catalysts are of the same order (ca. 1 molecule/sec at ordinary temperaures). The coefficient of energy return is also of the same order (0.23 for enzymes and 0.16 or catalysts). The transfer of active centers (ensembles) from their own lattice to an inert carrier as a rule lowers their energical activation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

О КЛАССИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Л. А. Нисельсон

Большинство процессов химической технологии и смежных с ней производств, например металлургии, прямо или косвенно связано с процессами разделения. В последнее время, в связи с возросшей потребностью в материалах весьма высокой чистоты, вопросы разделения очистки приобретают особо важное значение. В некоторых случаях задача разделения не представляет особых трудностей, поскольку выделяемый или синтезируемый продукт резко отличается по физико-химическим свойствам от продуктов, сопутствующих ему при получении. Однако в тех случаях, когда выделяемые продукты близки по свойствам или необходима их очень высокая чистота, задача разделения и очистки становится основной. Несмотря на очевидное значение процессов разделения, для них в настоящее время, по-видимому, не имеется ни достаточно четкой классификации и систематизации, ни простых и ясных способов оценки и сопоставления.

Многие авторы приводят классификацию процессов, в основе которой лежит деление их на группы по признаку физико-химических свойств, используемых для разделения компонентов. Однако при такой, как бы естественной или натуральной, классификации не учитывается ряд важных особенностей сложных процессов разделения, и в одну группу могут попасть процессы, принципиально отличные друг от друга. Например, в группу процессов, использующих для разделения компонентов их разную летучесть, попадают и простые процессы типа фракционной дистилляции или сублимации, и сложный колонный процесс типа ректификации.

Можно также указать на попытку классификации процессов разделения по термодинамическому признаку. В работе [1] приведена классификация некоторых основных многоступенчатых и противоточных процессов разделения по степени их термодинамической обратимости и легкости группировки отдельных ступеней разделения. Такая классификация, являясь весьма полезной для определенных целей, носит, однако, очень специальный характер и также не отражает ряда важных особенностей процессов разделения.

В настоящей работе сделана попытка классифицировать сложные процессы разделения с точки зрения их различия в динамике материальных потоков разделяемых компонентов. Поскольку данная работа является первой попыткой классификации процессов разделения по указанному признаку, ряд ее положений носит дискуссионный характер.

В общую классификацию должны войти в виде двух обширных классов процессы разделения как гетерогенных, так и первоначально гомогенных смесей, характеризующихся молекулярной степенью дисперсности. Разделение грубо гетерогенных смесей чисто физическими или механическими методами на отдельные фазы без изменения состава последних в значительной мере относится к области процессов обогащения с рядом их специфических особенностей, и мы не будем здесь останавливаться на их детальном рассмотрении.

Положение, что все процессы разделения основаны па использовании различия в каких-либо свойствах разделяемых компонентов, общеизвестно. Условимся считать «элементарным» или «простым» такой процесс разделения, в котором то или иное различие в свойствах разделяемых компонентов используется однократно. Элементарные 'процессы разделения могут быть классифицированы по ряду признаков. Наиболее естественна

ля них классификация по характеру физико-химического различия в зойстве, лежащем в основе данного процесса разделения. В подавляю-цем большинстве процессов работа разделения (или ее часть) производит-я в конечном счете против сил диффузии. Для дальнейшего изложения весь-а существенно ввести понятие о «динамически обратимых» и «динамически еобратимых» элементарных процессах разделения.

При разделении в первоначально однородной среде возникают по мень-іей мере две области с различной относительной концентрацией разделяе-ых компонентов. В динамически обратимых процессах возможно динами-еское равновесие между этими областями. Естественно, что в таком слу-ае процесс перехода в первоначальное состояние (с точки зрения однород-юсти) может осуществляться путем простой диффузии при устранении ричины, вызвавшей градиент относительной концентрации. В то же ремя, с указанной точки зрения, термодинамическая обратимость про-есса необязательна для отнесения процесса к динамически обратимому. Іапример, термодиффузия является термодинамически необратимым про-ессом, поскольку она происходит с деградацией энергии, но динамиче-ки — обратимым; электролиз воды можно провести термодинамически братимо, но вследствие кинетической заторможенности реакции образо-ания воды из водорода и кислорода этот процесс при нормальной темпе-атуре и отсутствии катализаторов динамически необратим. Подавляю-цее большинство физико-химических процессов, используемых для раз-еления, может быть отнесено к динамически обратимым. К этой же кате-ории могут быть отнесены многие химические реакции и электрохими-еские процессы при условии их обратимости в указанном выше смысле. динамически необратимым относятся, например, процессы, носящие мпульсный характер, взрыв, электрический разряд и т. п.

Как и любой процесс разделения, элементарный процесс характери-уется коэффициентом разделения α, который можно определить отноше-ием относительных концентраций выделяемого компонента в получен-ой фракции к исходному содержанию или отношением концентраций того компонента в двух областях, находящихся в динамическом равнове-ии:

$$\alpha = \frac{\frac{N_1}{1 - N_1}}{\frac{N_0}{1 - N_0}},$$

де N_0 и N_1— молярные концентрации компонента соответственно в ис-одной смеси и выделенной фракции.

Коэффициент разделения элементарного акта может быть определен з диаграммы состав — свойство. Причем в общем случае коэффициент азделения зависит от состава и термодинамических параметров. В боль-іинстве процессов коэффициент разделения для компонентов, идущих головную фракцию, достигает максимального значения при величине оловной фракции, стремящейся к нулю. Концентрация компонента, остаю-цегося в хвостовой фракции, может быть определена из уравнения Рэлея, оторое является следствием материального баланса:

$$\ln S = \int \frac{dN_S}{N_S - N_D},$$

де S — величина хвостовой фракции, N_S— концентрация компонента хвостовой фракции, N_D— концентрация компонента в головной фрак-ии, которая определяется как $f\ (N_S,\ \alpha)$.

Из анализа уравнения Рэлея следует, что в однократном процессе тео-етически мыслимо получение чистого компонента, остающегося в хвосто-

вой фракции. Однако при значениях коэффициента разделения, не отличающихся чрезмерно от единицы, выход этого компонента резко уменьшается с повышением его чистоты, стремясь в пределе к нулю. В тех случаях, когда однократный процесс не дает достаточного эффекта разделения, необходимо его многократное повторение, т. е. переход к каскаду.

Объединение отдельных процессов в каскад может быть выполнено различными способами, из которых некоторые являются по определенным параметрам [2, 3] оптимальными. При коэффициентах разделения, близких к единице, и необходимости получить продукты высокой чистоты, а также при желании сохранить достаточно высокий выход разделяемых компонентов число ступеней каскада становится чрезмерно большим. Каскад еще значительно усложняется при разделении многокомпонентной смеси. Практическое осуществление непрерывной работы каскада, как правило, является довольно сложным ввиду необходимости согласования действия его отдельных ступеней и переноса материала между ними. Значительно целесообразнее в тех случаях, когда это возможно, осуществление процессов разделения в виде многоступенчатых колонных процессов, в которых конечный эффект, подобный действию сложного каскада, достигается за одну операцию в одном аппарате.

Рассмотрим основные типы многоступенчатых колонных процессов разделения.

1. Противоточные колонные процессы характеризуются наличием непрерывного массо- и теплообмена между двумя противоположно направленными материальными потоками. На схеме процесса, представленной на рис. 1, видно возникновение специфического противоточного колонного эффекта разделения. На указанной схеме, сущность которой заимствована нами из работы [4], процессы разделения, соответствующие элементарным актам, и движение потоков расчленены для наглядности на отдельные этапы. Для каждого элементарного акта принят равновесный коэффициент разделения, равный 2,0, и продвижение потоков между этими актами на одну ступень. В реальном случае оба процесса протекают одновременно и непрерывно, что приводит к тому, что в каждом сечении колонны, перпендикулярном потокам, имеется неравновесное состояние, а разделяемые компоненты движутся по отношению к колонне в разные стороны. Элементарные акты массообмена в противоточных процессах могут быть частично локализованы (например, в тарельчатых колоннах) или полностью рассредоточены (например, в насадочных ректификационных или термодиффузионных колоннах).

Основными факторами, определяющими эффективность разделения противоточного процесса, являются максимальная величина коэффициента разделения элементарного акта, число теоретических ступеней колонны и величина флегмового числа, равная отношению количества продукта, возвращаемого в колонну, к отбору. При флегмовом числе, стремящемся к нулю, противоточный процесс вырождается в элементарный. Важной особенностью противоточных процессов разделения является легкость их оформления как непрерывных. Общность отдельных или всех противоточных процессов разделения неоднократно подчеркивалась многими авторами, например [5—7].

2. Процессы разделения хроматографического типа, с точки зрения настоящей классификации, характеризуются наличием потока носителя, осуществляющего перенос разделяемых компонентов. Вследствие непрерывной миграции разделяемых компонентов из движущегося потока на неподвижный фиксатор, и обратно, осуществляемой с различной скоростью, возникает различие в эффективных скоростях компонентов по направлению движения потока носителя. На рис. 2 представлена возможная схема процесса типа хроматографии, на которой миграция компонентов, соответствующая элементарным актам, и движение потока носителя расчленены для наглядности на отдельные чередующиеся этапы. В каждом элемен

рном акте принят равновесный коэффициент разделения, равный 2,0, продвижение потока носителя между актами разделения на одну ступень. В случае процессов хроматографического типа движение разделяемых компонентов происходит в одну сторону по отношению к неподвижно

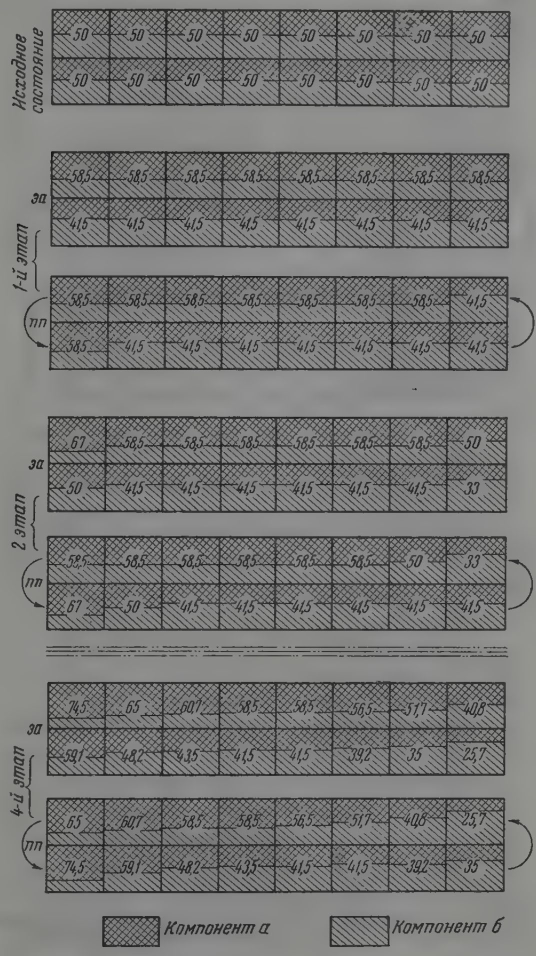


Рис. 1. Схема колонного процесса разделения противоточного типа. Равновесный коэффициент разделения элементарного акта равен двум. *эа* — элементарный акт разделения; *пп* — продвижение потоков; заштрихованная площадь пропорциональна концентрации соответствующего компонента в данном «квадрате» колонны. Цифры на схеме указывают концентрацию компонента a в бинарной смеси $a + b$

фиксированному носителю (или стенкам колонны). Как предельный случай, можно представить хроматографию и без подвижного носителя, например при очистке продукта от примесей, присутствующих в незначительном количестве. В последнем случае роль подвижного носителя будет выполнять сам очищаемый продукт. В некоторых случаях нет необходимости иметь и активно участвующий в процессе фиксатор.

Осуществление непрерывного хроматографического процесса наталкивается на определенные трудности, именно вследствие его «прямоточности».

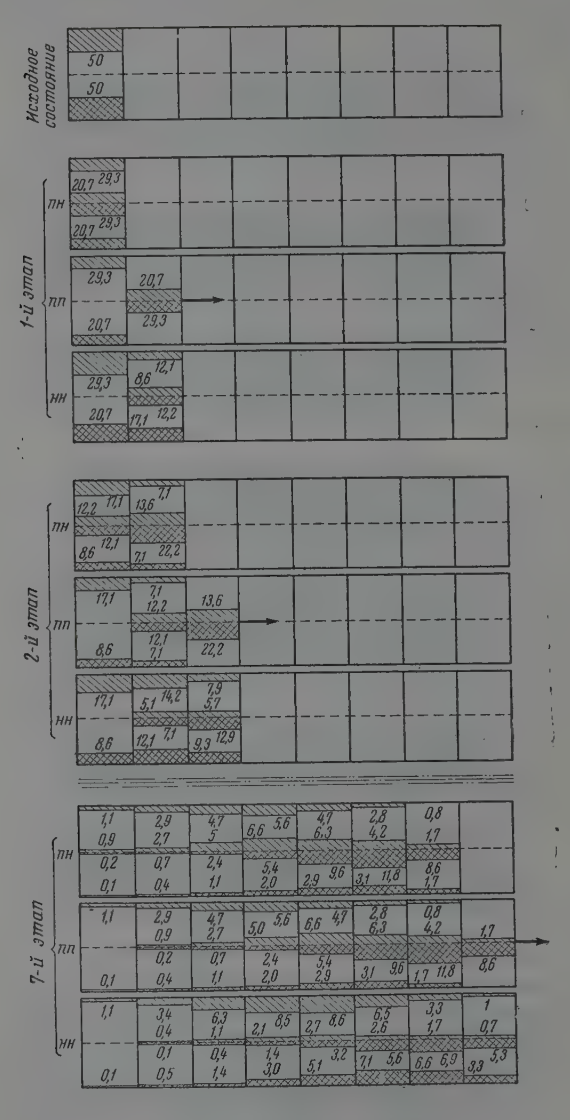


Рис. 2. Схема колонного процесса разделения хроматографического типа. Равновесный коэффициент разделения элементарного акта равен двум. *пн* — миграция в подвижной носитель; *пп* — продвижение потоков; *нн* — миграция на неподвижный носитель. Остальные условные обозначения те же, что и на рис. 1

отдельных случаях этот процесс можно осуществить, применяя разнородные силовые поля. Так, в работе [8] для этой цели использовано перпендикулярное гравитационному электрическое поле. Элементарный акт процессах хроматографического типа может быть локализован или рассредоточен. Последнее имеет место в большинстве случаев.

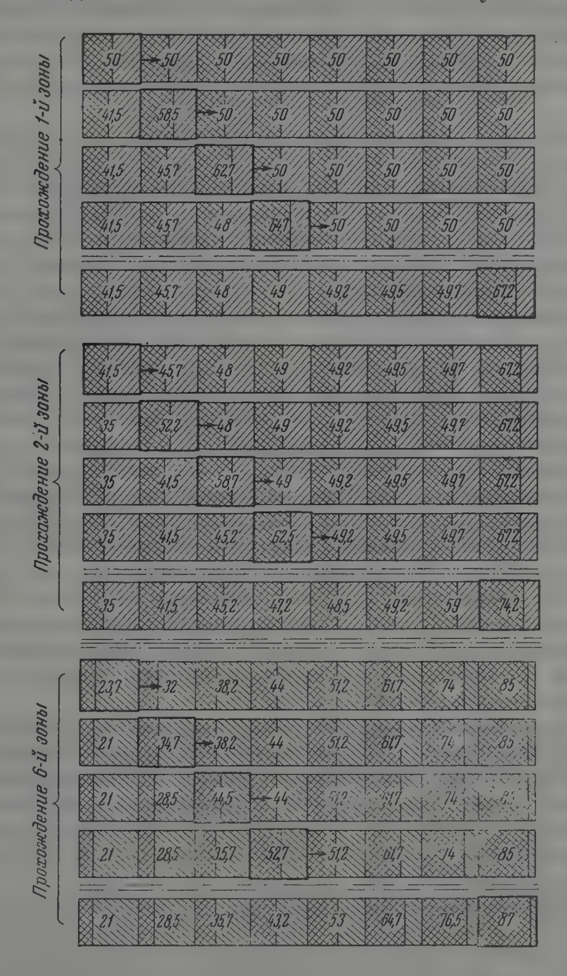


Рис. 3. Схема колонного процесса разделения зонного типа. Равновесный коэффициент разделения между зоной и областью за ней равен двум. Условные обозначения те же, что и на рис. 1

3. Процессы разделения зонного типа, с точки зрения настоящей классификации, характеризуются наличием перемещающихся зон, более богатых (или бедных) по каким-либо компонентам, чем окружающие их области, вследствие различного отношения этих компонентов к измененным условиям в зоне. Одна из возможных схем процесса зонного типа представлена на рис. 3. На указанной схеме равновесный коэффициент разделения между зоной и лежащей за ней областью принят равным двум. Для наглядности передвижение зон и элементарные акты разделения расчленены и показаны отдельными этапами. В зонных процессах градиент концентраций разделяемых компонентов в элементарном акте (или основная состав-

ляющая этого градиента) направлен вдоль оси колонны по направлению движения зоны, если не принимать во внимание знака. По своему существу зонные процессы являются локальными. Однако в отдельных случаях, например при неплоском фронте зоны, имеет место определенная рассредоточенность, которая может достигать значительной величины. При уменьшении числа проходов фронта зоны до одного и ширине зоны, стремящейся к размеру исходной загрузки, зонный процесс вырождается в элементарный. Оформление зонных процессов как непрерывных представляется довольно сложным. Один из возможных путей описан в работе [5] для зонной плавки.

В основу каждого из рассмотренных многоступенчатых процессов разделения может быть положен (хотя бы мысленно) любой элементарный процесс, если он относится к группе динамически обратимых. Необходимо подчеркнуть, что принципиальная возможность осуществления колонных процессов разделения на основе любого динамически обратимого элементарного процесса еще ничего не говорит о ее практической целесообразности в каждом отдельном случае. Для некоторых из них технические препятствия могут быть столь велики, что процесс вообще не может быть практически реализован. Например, трудно себе представить, по вполне понятным причинам, использование гравитационного эффекта разделения в виде процесса хроматографического или зонного типа, тогда как в виде противоточного процесса это может быть легко выполнено [9]. Процесс разделения кристаллизацией просто и естественно оформляется как зонный процесс, несколько сложнее — как процесс типа хроматографии [10], и, по-видимому, еще более сложно будет его оформление в виде процесса противоточного типа. В то же время процесс разделения распределением между двумя несмешивающимися растворителями (жидкостная экстракция) может быть относительно легко оформлен как процесс противоточного [6] или хроматографического типа ([11], стр. 135), и очень трудно представить его практическое выполнение в виде процесса зонного типа. Сформулированный выше принцип может быть положен в основу классификации процессов разделения, сущность которой понятна из представленной на рис. 4 схемы.

В реальных колонных процессах может иметь место одновременное протекание различных по характеру элементарных актов разделения, сочетающихся сложным образом. Например, в работе [12], посвященной разделению изотопов азота, в противоточном процессе используется термодиффузия в сочетании с химическим обменом. Процессы зонной перекристаллизации при наличии легколетучих составляющих могут сопровождаться зонной пересублимацией и т. д.

Внимательное рассмотрение колонных многоступенчатых процессов показывает, что они могут сочетать в себе одновременно черты различных типов. Таким образом, рассмотренные выше три типа колонных процессов являются предельными, и между ними можно наметить непрерывный и последовательный переход. Указанная связь отмечена на рис. 4 пунктирными линиями. Так, разная летучесть компонентов может быть использована для их разделения в процессе хроматографического типа с локализованными зонами миграции (испарение — конденсация) и подвижного носителя в виде инертного, по отношению к компонентам, газа. Уменьшая количество и скорость потока газа, с одной стороны, и приводя в движение зоны испарения и конденсации, — с другой, можно постепенно перейти к процессу зонного типа, носящего для случая жидкость — пар не совсем удачное название «термической ректификации» ([13], стр. 395). Вызывая и постепенно увеличивая противоток пара и конденсата, а также уменьшая скорость движения зон, выравнивая температурное поле вдоль колонны и уменьшая теплообмен с окружающей средой, мы через ряд промежуточных процессов придем к хорошо известной противоточной, адиабатической ректификации. Вызывая дальше опять появление зон испа

ения и конденсации, уменьшая противоток и вводя подвижной носитель, ы снова придем к процессу типа хроматографии.

Естественно, что возможны и другие пути перехода между колонными роцессами, а также более сложные случаи, например сочетающие все ри рассмотренных типа. Разделительные колонны могут, так же как лементарные процессы, быть соединены в каскад, что в некоторых слу-

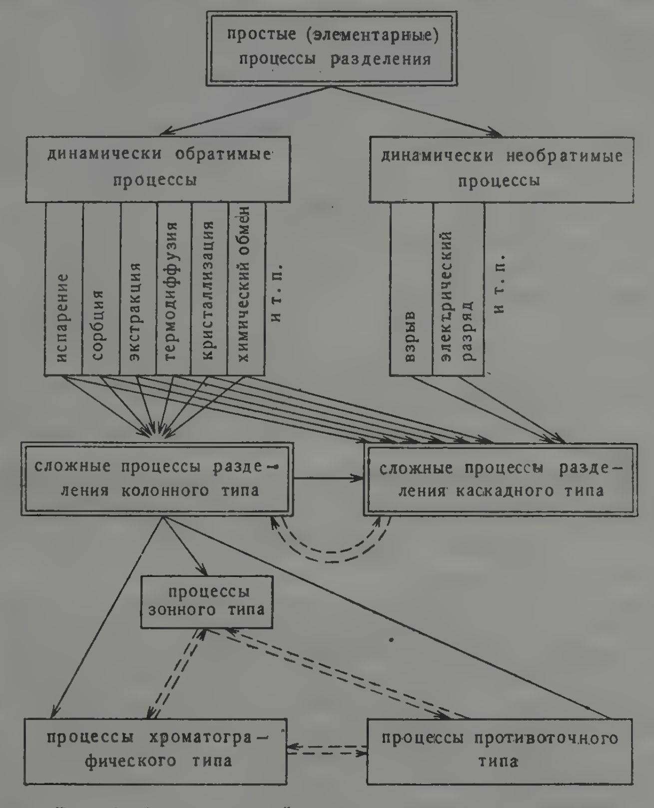


Рис. 4. Схема классификации процессов разделения

аях дает преимущества, с точки зрения экономики процесса разделения 5]. Кроме того, между колонными и каскадными процессами разделения уществует и более тесная связь, заключающаяся в возможности непрерывого и последовательного перехода между ними (на рис. 4 указанная связь тмечена пунктирными стрелками).

Следует также сказать несколько слов о сопоставлении различных процессов разделения, с точки зрения эффективности, что ввиду их большого азнообразия представляется весьма затруднительным. Некоторой мерой равнения эффективности разнородных процессов разделения могла бы, о-видимому, служить величина какого-либо из параметров, например еометрического (высота, поперечное сечение или объем аппаратуры), нергетического или наиболее важного практически-экономического, отесенная к количеству основного компонента, в котором изменяется соержание другого на один порядок за единицу времени, что может быть ыражено следующей формулой:

$$Э_{ф} = \frac{G}{\frac{dN}{d\tau} \cdot П},$$

где G — количество основного компонента, П — характеристика параметра.

Естественно, что если нас интересует сравнение эффективности самих процессов, а не эффективности разделения данной смеси различными методами, это сопоставление должно проводиться при одинаковой величине коэффициентов разделения элементарных процессов. Следует также учитывать, что сопоставление должно производиться в одинаковой области концентрацией разделяемых компонентов, поскольку эффективность процессов может от нее зависеть по-разному. Если, исходя из этого, сравнивать колонные процессы разделения, то можно сказать, что гетерогенные, противоточного типа процессы с потоками «жидкость — пар» или «жидкость — жидкость» имеют перед другими преимущество в отношении общей эффективности. В этих процессах приходится преодолевать лишь сравнительно незначительное диффузионное сопротивление на границе раздела фаз, а в самих фазах выравнивание концентрацией может происходить за счет мощных турбулентных потоков. Большое различие в плотностях потоков для процессов «жидкость — пар» позволяет легко достигнуть их большой относительной скорости. Классическим примером таких процессов является ректификация. Для процессов с потоками «жидкость — жидкость» различие в плотностях обычно меньше, но путем определенного конструктивного усложнения (центрифугирование) и в этом случае может быть достигнута их большая относительная скорость, как, например, в специальных колоннах для жидкостной противоточной экстракции [14].

Сказанное выше относится к проблеме разделения с получением продуктов умеренной чистоты, содержащих до 10^{-2}—10^{-4}% посторонних примесей. Специальные вопросы возникают при задаче глубокой очистки основного компонента от примесей — задаче, являющейся частным случаем общей проблемы разделения.

Как известно, одним из основных препятствий при получении сверхчистых веществ является специфическая «проблема стенки», которая ограничивает достижение степеней очистки, ожидаемых на основании идеализированных теоретических расчетов. Можно провести определенную аналогию между получением материалов высокой степени чистоты и созданием высокого вакуума в системе. Роль остаточного давления в этом случае играет концентрация остающихся примесей. В этой аналогии наличие стенки подобно поверхности с загрязнениями, имеющими большую упругость пара. Поэтому для получения материалов очень высокой чистоты на последней стадии необходимы процессы, пусть и менее производительные, но с минимальным участием инородных поверхностей. Классическим примером таких процессов является зонная перекристаллизация (плавка), особенно в ее бестигельном варианте.

Можно отметить возможность проявления механизма, свойственного колонным процессам разделения, в геологических и космических масштабах. Для геологических процессов, особенно в период вторичной миграции элементов, наиболее вероятно возникновение колонных процессов противоточного и хроматографического типа. Причем незначительная в данном случае скорость массообмена восполняется большими отрезками времени. В космических явлениях более вероятны процессы противоточного и зонного типа с возможным участием в массообмене объектов не только молекулярной степени дисперсности (газовые туманности, звездные атмосферы), но и более крупной (пылевые облака) вплоть до звездно-дискретной. Конечно, в большинстве случаев доля в сегрегации, привносимая колонными эффектами, по-видимому, невелика и становится значительной лишь при особо благоприятных обстоятельствах.

Предложенная классификация, естественно, не лишена недостатков. Так, например, недостаточно четко определено понятие динамически обратимых и необратимых процессов, да и сами эти термины не совсем удач-

ы. Более строгим, с возможностью количественной характеристики, ило бы, по-видимому, их определение через понятие химического потен-иала и кинетические характеристики системы. Желательны также более рогие определения и критерии для разных типов колонных процессов. лассификация носит до известной степени формальный характер, что, авда, одновременно является и ее положительной стороной, поскольку ким образом достигается наибольшая общность. Она дает также возмож-ость распространения теоретических положений и расчетных приемов, работанных для каких-либо конкретных частных случаев, на остальные оцессы аналогичного типа. Наконец, что самое главное, предлагаемая ассификация позволяет разрабатывать на ее основе процессы разделе-ия, не применявшиеся ранее.

Выводы

1. Основные колонные процессы охарактеризованы с точки зрения их зличия в динамике потоков разделяемых компонентов.
2. На основе установленного различия предложена классификация оцессов разделения.
3. Приведенная классификация позволяет разрабатывать на ее основе вые процессы, не применявшиеся ранее.
4. Предложен критерий для сопоставления эффективности различных оцессов разделения.

Московский институт
цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступила
15.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

. M. Benedict, Chem. Engng Progr., 1, 41, 1947.
. K. Cohen, Nucleonics, 2, 3, 1948.
. O. K. Давтян, Ж. физ. химии, 23, 283, 1957.
. К. Э. Грю и Т. Л. Иббс, Термическая диффузия в газах, ГИТТЛ, 1956.
. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, 1957.
. R. Rometsch, Helv. chim. acta, 33, 184, 1950.
. А. М. Розен, Докл. АН СССР, 108, 122, 1956.
. W. Grassmann, K. Hannaig, Z. physiol. Chem., 292, 32, 1953.
. G. Hertz, E. Nann, Z. Elektrochem., 58, 612, 1954.
. C. A. Baker and R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. (London), 2352, 1956.
. А. Дж. П. Мартин, Хроматография, сборн. № 1, ИИЛ, 1949.
. K. J. Taylor, W. Spindel, J. Chem. Phys., 16, 635, 1948.
. Под ред. А. Вайсбергера, «Перегонка», ИИЛ, 1954.
. Г. П. Питерских и Е. Р. Валашек, Хим. пром-сть, № 3, 158, 1957.

CLASSIFICATION OF SEPARATION PROCESSES

L. A. Nisel'son (Moscow)

Summary

An attempt has been made to classify complex separation processes on the basis of fferences in the mass flow dynamics of the components being separated. It has been own that at the basis of multistage separation processes, countercurrent, zonal and romatographic, may be laid any elementary process of separation, provided it belongs the type termed in the investigation as «dynamically reversible».

A relation has been established between the three fundamental types of column pro-sses, counterflow, zonal and chromatographic and the possibility has been shown of adual transition from one to the other. Issuing from the classification new processes, retofore not used may be developed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УСИЛЕННОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА У ТРЕХФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

Л. А. Ларин и З. А. Иофа

В коррозионной литературе [1—3] отмечаются многочисленные случаи усиленной коррозии железа и других металлов в электролитах, происходящей на границе соприкосновения металлов с неметаллическими материалами — стеклом, резиной, парафином, смолами, маслом, тканями, газовыми пузырьками и пр.

Этот вид линейно-избирательной коррозии у полифазной границы многими исследователями рассматривается как особый вид коррозии, вызываемый специфическими особенностями, вносимыми наличием диэлектрика на границе металла с раствором, другие авторы причисляют ее к щелевой коррозии и объясняют ее появлением пар дифференциальной аэрации с одновременным образованием пассивирующих пленок на катодных участках металла.

Теорию дифференциальной аэрации развивали Эванс и ряд других авторов. Количественными исследованиями И. Л. Розенфельда и И. К. Маршакова [4] показана роль макро- и микропар при коррозии ряда металлов в щелях и зазорах в аэрированных электролитах и в присутствии пассиваторов.

Однако имеются данные, указывающие на появление усиленной коррозии железа у полифазной границы в слабокислых растворах и в отсутствие кислорода и окислителей. На основании этих фактов Либрейх [5] приходит к выводу о несостоятельности теории дифференциальной аэрации и, основываясь на опытах Шикора [6], дает теорию, согласно которой железо в кислых средах должно корродировать быстрей в местах с большим значением pH.

Экспериментальная часть

Методика исследования. Для исследования коррозии железа у межфазной границы использовали пластинки железа Армко. Ряд опытов проводили также с спектрально-чистым железом. Межфазная граница создавалась нанесением капли расплавленного парафина (перекристаллизованного из чистого бензола) или канифоли на слегка нагретую пластинку размером 2 × 2 *см*. Электролитом служили растворы H_2SO_4, $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ и $H_2SO_4 + FeSO_4$. В качестве третьей фазы использовали также стекло, плексиглас и другие материалы. Пластинку с застывшим диэлектриком погружали в электролит на длительное время (от 2 до 150 час.). Опыты проводили при доступе воздуха и в атмосфере чистого водорода при полном освобождении раствора и всей системы от кислорода. В случае опытов с перемешиванием образец с нанесенными полосками парафина или канифоли прикрепляли к вращающемуся при помощи мотора плексигласовому стержню. Через определенные сроки пластинки извлекали из раствора, промывали, высушивали, освобождали от парафина или канифоли при помощи бензола, и измеряли глубину образовавшихся коррозионных канавок при помощи металлмикроскопа и оптического профилографа (микроскопа Линника МИС-11) с точностью до 0,5—1,0 *мк*. Кроме того, образцы фотографировали под микроскопом в отраженном свете или зарисовывали при помощи рисовального аппарата. Фиксировали также положение канавок по отношению к полифазной границе. Все опыты проводили при 20°.

Результаты опытов. Во всех случаях коррозия железной пластинки при соприкосновении ее с третьей фазой (твердой, жидкой или

газообразной) в кислых растворах локализуется на границе соприкосновения фаз, несколько отступая от нее вглубь, в виде более или менее глубокой канавки.

На рис. 1 показан схематический разрез корродирующей пластинки с нанесенной застывшей каплей парафина или канифоли. Коррозионный процесс начинается у края и распространяется через щель между диэлектриком и металлом, образуя сплошную канавку. На тонкой железной пластинке при длительном воздействии электролита получались сквозные разрезы под диэлектриком, вблизи его границы. Интересен тот факт, что незащищенная часть пластинки, находящаяся в растворе, может совсем не подвергаться коррозии. В растворах H_2SO_4 выше 0,1 *N* концентрации под действием выделяющихся пузырьков водорода парафин или другой диэлектрик с краев отстает от железной пластинки, и благодаря этому образуется несколько чередующихся коррозионных канавок, которые через некоторое время сливаются в одну более широкую канавку. На рис. 2 показаны кривые зависимости глубины коррозионных канавок на железе у границы с каплей парафина от продолжительности пребывания в растворе H_2SO_4 различной концентрации без освобождения от растворенного

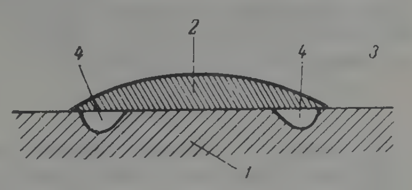


Рис. 1. Схематический разрез корродирующей железной пластинки с нанесенной застывшей каплей парафина в атмосфере водорода: *1* — металл, *2* — парафин, *3* — раствор, *4* — коррозионная канавка

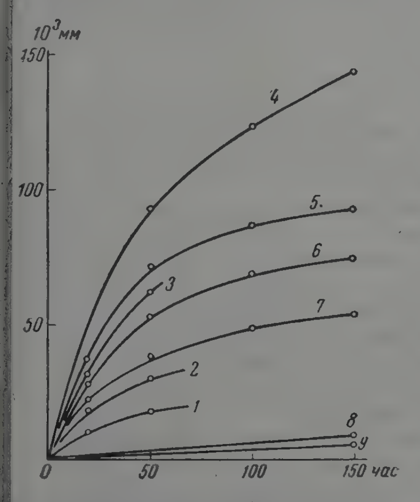


Рис. 2. Зависимость глубины коррозионных канавок от продолжительности коррозии в растворах H_2SO_4: *1* — 1, *2* — 0,5, *3* — 0,1, *4* — 0,05, *6* — 0,01, *7* — 0,005 и *8* — 0,001

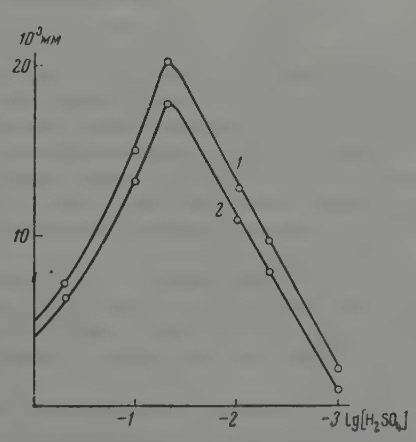


Рис. 3. Зависимость глубины коррозионных канавок от логарифма концентрации раствора H_2SO_4 за 8 час.: *1* — в воздухе, *2* — в атмосфере водорода

воздуха, из которых видно, что скорость линейно-избирательной коррозии уменьшается со временем, но глубина канавок неизменно возрастает. Наибольшая скорость их образования наблюдается в 0,05 *N* концентрации серной кислоты, в растворах более низкой и более высокой концентрации глубина коррозионных канавок для того же срока времени резко падает (рис. 3).

Опыты в атмосфере водорода (при полном отсутствии кислорода в системе) показали качественно аналогичное протекание межфазной коррозии,

как это видно из рис. 3. В этих условиях, как и в присутствии растворенного кислорода, скорость межфазной коррозии сильно зависит от концентрации кислоты, максимум лежит также примерно при 0,05 N концентрации. Скорость образования канавок в атмосфере водорода несколько меньше, чем в присутствии воздуха.

Если межфазная коррозия связана с разделением анодного и катодного процессов и вызывается действием макропары, то ее скорость должна зависеть от электропроводности раствора. Добавление соли к разбавленным растворам кислоты должно увеличивать скорость такой коррозии. Действительно, опыты показали, что добавление Na_2SO_4 к растворам H_2SO_4 приводит к значительному возрастанию скорости образования коррозионных канавок в растворах с малой концентрацией кислоты и слабо сказывается при значительной ее концентрации. Общий характер зависимости коррозии от времени и pH остается тем же. Аналогичные результаты получены в растворах $H_2SO_4 + FeSO_4$ в атмосфере водорода. Местная коррозия железа наблюдается также у трехфазной границы с пузырьками водорода, при этом растворение металла происходит по периферии прикрепления пузырька, тогда как под пузырьком металл почти не корродирует. Результаты этих наблюдений противоречат утверждению М. К. Тихонова [7], согласно которому анодной зоной служит центр сидящего на металле пузырька, а периферия является катодом. Показано также, что скопление пузырьков водорода у полифазной границы не указывает на катодную функцию этой границы, и в условиях наших опытов они не являются причиной избирательной коррозии.

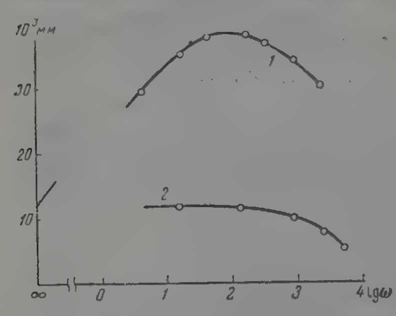


Рис. 4. Влияние скорости вращения образца с застывшей каплей канифоли на глубину коррозионных канавок: *1* — в воздухе, *2* — в атмосфере водорода

Опыты с вращающейся железной пластинкой, на которой нанесены полоски канифоли или парафина, показали, что в разбавленных растворах кислоты (0,01 N) при доступе воздуха глубина канавок растет с увеличением скорости вращения до 5000 об/мин., при дальнейшем увеличении скорости вращения она начинает снижаться, как это видно из рис. 4. В этом случае на незащищенной поверхности пластинки происходит сильная коррозия железа благодаря деполяризующему действию воздуха. Между возникающей канавкой и поверхностью, омываемой раствором, образуется барьер под диэлектриком у самой его границы.

При вращении образца без доступа воздуха (при пропускании водорода) в разбавленных растворах кислоты (0,01 N) глубина коррозионных канавок не зависит от скорости вращения до 200 об/мин., при дальнейшем увеличении скорости вращения глубина канавок уменьшается (рис. 4). Барьер, отделяющий канавку от остальной поверхности пластинки, в данном случае не образуется, так как съем металла с поверхности очень мал.

В более концентрированных растворах кислоты (0,1 N) наблюдается иная картина. Как в атмосфере водорода, так и при доступе воздуха глубина коррозионных канавок уменьшается с увеличением скорости вращения и при скорости выше 100—200 об/мин. канавка совсем исчезает.

Исследовалось также влияние внешней катодной и анодной поляризации железной пластинки на глубину коррозионных канавок у межфазной границы. Оно проводилось в 0,01 N H_2SO_4 в специальной ячейке, в которой катодная часть была отделена от анодной стеклянным краном. Результаты этого исследования представлены в таблице. Плотность тока рассчитана на поверхность, не покрытую парафином.

Атмосфера	Плотность тока, mA/см²		Время экспозиции, часы	Средная глубина корозионных канавок×10³, мм
	анодная поляризация	катодная поляризация		
Водород	—	0,60	8	0
То же	0,63	—	8	35
Воздух	—	0,54	8	0
То же	—	0,47	40	0
»	0,54	—	8	45
»	4,6	—	8	96

Из таблицы видно, что внешняя катодная поляризация уменьшает или полностью подавляет эффект линейно-избирательной коррозии, тогда как анодная поляризация образца значительно увеличивает глубину образующихся за тот же срок времени канавок, причем с увеличением анодной плотности тока глубина последней возрастает.

С целью выяснения влияния природы третьей фазы на межфазную коррозию были проведены опыты в 0,05 и 0,01 N H_2SO_4 в атмосфере воздуха, а также водорода, с различными материалами в качестве третьей контактирующей фазы. Были испытаны, помимо парафина и канифоли, масло, плексиглас, стекло и пришлифованные куски того же металла — железа. Во всех случаях появлялись коррозионные канавки у межфазной границы и за одинаковый срок (24 часа); их глубина была примерно одного и того же порядка. Эти опыты показали, что природа материала третьей фазы не оказывает существенного влияния на протекание коррозии на границе соприкосновения фаз.

Обсуждение результатов

Твердо установленный факт, согласно которому усиленная коррозия железа у полифазной границы в кислых растворах протекает при полном отсутствии кислорода, свидетельствует о недостаточности теории дифференциальной аэрации, основанной на представлении о действии различной концентрации поступающего кислорода в щель и на остальную поверхность образца. Необходимо поэтому признать существование других факторов, помимо дифференциальной аэрации, которые приводят к местной коррозии у полифазной границы.

Представление В. А. Кистяковского [8] об активирующем действии поверхности, связанном с наличием разности потенциалов между металлом и диэлектриком, нельзя признать состоятельным, так как природа третьей фазы не оказывает существенного влияния на протекание линейно-избирательной коррозии железа.

Проведенные опыты показали, что появление нескольких чередующихся коррозионных канавок под диэлектриком не связано с какими-либо специфическими свойствами соприкасающихся фаз или стабильностью пузырьков водорода у границы фаз, как это предполагалось в работе [3]. Чередующиеся коррозионные канавки образуются, по-видимому, вследствие постепенного отслаивания диэлектрика с краев от железной пластинки и постепенного проникновения электролита в образующиеся щели. Выделяющиеся пузырьки водорода способствуют такому отслаиванию.

Эти опыты, а также совокупность других фактов свидетельствуют, что коррозия у границы фаз связана в первую очередь с наличием сначала малой, а потом увеличивающейся щели, в которую затруднена диффузия электролита. Та часть металла в щели, к которой затруднен доступ электролита, действует в качестве анода, а вблизи лежащая часть металла — в качестве катода. Поэтому, как это хорошо видно из рис. 1, коррозионная канавка развивается под третьей фазой, несколько отступая от края вглубь,

а металл непосредственно у границы фаз почти совсем не подвергается коррозии. Вся остальная неприкрытая часть пластинки также почти не корродирует, и только при усиленном доступе воздуха при перемешивании она растворяется с заметной скоростью. Поэтому в последнем случае образуется барьер, отделяющий анодную часть пластинки от остальной, находящейся в растворе. Между электролитом в канавке и электролитом в объеме, очевидно, сохраняется узкая щель, диффузия ионов через которую затруднена, что приводит к возрастанию pH раствора в щели.

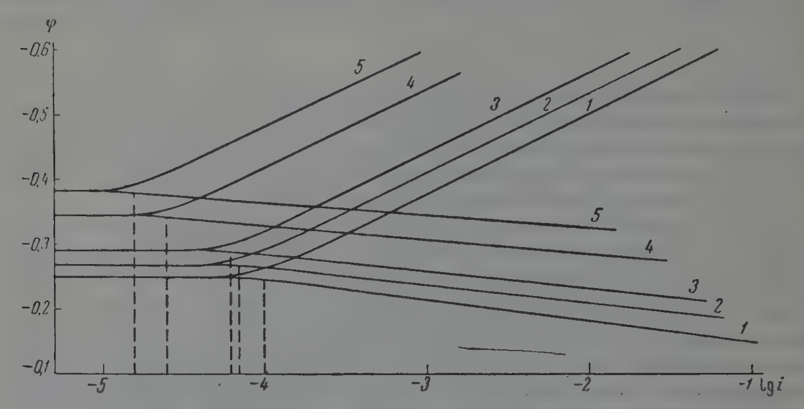


Рис. 5. Катодные и анодные поляризационные кривые железистого электрода в растворах p $H_2SO_4 + q$ Na_2SO_4, $p + q = 0{,}5$ N: *1* — $p = 0{,}4$ N; *2* — $p = 0{,}2$ N, *3* — $p = 0{,}1$ N; *4* — $p = 0{,}01$ N; *5* — $p = 0{,}002$ N

Каков же механизм коррозии железа на границе фаз при полном освобождении системы от кислорода, когда теория дифференциальной аэрации неприменима?

Как нам кажется, ближе других к правильному ответу на этот вопрос подошли Шикор и Либрейх. Они объясняют такую коррозию тем, что железо легко растворяется в местах, в которых затруднено выделение водорода, т. е. в местах соприкосновения железа с менее кислым раствором. В доказательство этому предположению они приводят следующий наглядный опыт. Если налить в сосуд, разделенный диафрагмой, два раствора с различным значением pH, например HCl и KCl, и опустить в них две одинаковые железные пластинки, соединенные проводником, то скорее растворяться будет железо в растворе с большим значением pH, т. е. в растворе KCl, а водород будет выделяться в более кислом растворе — HCl.

Более полное обоснование указанному объяснению межфазной коррозии могут дать результаты проведенного нами исследования зависимости анодной и катодной поляризации железного электрода от pH раствора. Поляризационные кривые снимались при 20° в чистых растворах H_2SO_4 от 1 до 0,005 N концентрации, а также в растворах p $H_2SO_4 + q Na_2SO_4$ и $pH_2SO_4 + qFeSO_4$ при $p + q = 0{,}5$ N, причем концентрация кислоты изменялась от 0,5 до 0,002 M. Растворы приготовлялись из перегнанной H_2SO_4 и перекристаллизованных солей. Перед опытом растворы подвергались адсорбционной очистке в токе водорода на платинированной платиновой сетке.

На рис. 5 показаны φ — lg$i$ кривые анодной и катодной поляризации железного электрода в растворах $pH_2SO_4 + qNa_2SO_4$. Из этих кривых видно, что с уменьшением концентрации ионов водорода в растворе скорость выделения водорода при постоянном потенциале уменьшается, а скорость ионизации железа, напротив, заметно возрастает. Коэффициенты на-

лона анодных $\varphi - \lg i_a$ прямых с увеличением pH заметно уменьшаются для катодных прямых они лежат в пределах 0,100—0,125 V). Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае других указанных выше серий растворов.

Большое значение для теории коррозионных процессов представляют вытекающие из кривых рис. 5, смещение значения константы a_2 в сторону более отрицательных потенциалов и уменьшение коэффициента b_2 в уравнении $\varphi = a_2 + b_2 \lg i_a$ для кривой анодной поляризации железа с увеличением pH раствора *. Эти изменения приводят к тому, что с увеличением pH при том же потенциале скорость анодной реакции ионизации железа сильно возрастает, например при $\varphi = -0{,}250$ в растворе $pH_2SO_4 + qNa_2SO_4$ при

p	0,4	0,2	0,1	0,01	0,002
$\lg i_a$	—3,90	—3,50	—2,70	—0,40	+0,1

Недавно Бонгеффер и Гейслер [10] нашли аналогичное уменьшение анодной поляризации железного электрода с возрастанием pH растворов $HClO_4 + NaClO_4$ и соответствующее ускорение анодной реакции при $\varphi = \mathrm{const}$ **.

Увеличение скорости ионизации железа с увеличением pH было обнаружено Б. Н. Кабановым и Д. И. Лейкис [12] при сравнении скорости этой реакции в кислых и щелочных растворах. Оно ими было объяснено активирующим действием ионов OH^-, адсорбированных на поверхности железа.

Протекание коррозионного процесса у границы фаз при затрудненной диффузии ионов в щели приводит к возрастанию pH в этой щели и разделению анодной и катодной реакций, причем их скорость зависит от разности pH и сопротивления образующегося локального элемента. Катодный участок находится все время в более кислом растворе, так как к нему облегчен доступ ионов путем диффузии из объема раствора, потенциал его можно считать равным потенциалу саморастворения в исходном растворе. Потенциал анодного участка, находящегося в среде с более высоким pH, мало отличается от потенциала катодного благодаря их близости. В случае изменения первоначальной ширины щели или при появлении новой, более глубокой, происходит передвижение анодной и вместе с ней катодной зоны и образование нескольких новых чередующихся канавок.

При интенсивном перемешивании раствора движение жидкости в некоторой степени проникает в щель, состав раствора в щели приближается к исходному, и глубина образующихся канавок падает.

При рассмотрении зависимости глубины образующихся канавок от концентрации кислоты приходится учитывать ряд факторов. С одной стороны, увеличение концентрации кислоты приводит к увеличению скорости саморастворения железа и к снижению сопротивления локального элемента, что должно благоприятствовать развитию линейного коррозионного эффекта. Однако в растворах более высокой концентрации кислоты, обладающих большей буферностью, растворение железа вызывает меньшее изменение pH раствора, что, согласно разобранному механизму, должно привести к снижению скорости образования канавок. Появление максимума глубины коррозионных канавок при некоторой промежуточной кон-

---

* Из этих данных следует, что нельзя принимать значения для коэффициента наклона анодных кривых не зависящими от pH, и, принимая эти коэффициенты постоянными, из их значений, взятых из опыта для одной какой-либо концентрации кислоты, делать выводы о механизме реакции разряда ионов водорода на железном электроде, как это делается в работе [9].

** Указанные выше авторы, однако, не обнаружили уменьшение коэффициента наклона b_2 кривых $\varphi - \lg i_a$ с увеличением pH. Противоречит также нашим данным и результатам опытов ряда авторов [11] найденная ими независимость тока саморастворения железа и с изменением pH раствора.

центрации является результатом наложения этих направленных в противоположные стороны влияний.

Существенным подтверждением справедливости изложенного механизма межфазной коррозии железа служат опыты по исследованию влияния на скорость такой коррозии катодной и анодной поляризации корродирующего образца, результаты которых даны в таблице.

Пользуемся случаем выразить нашу благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Исследовалась линейно-избирательная коррозия железа в кислых растворах у межфазной границы соприкосновения его с другими различными материалами. Показано, что усиленная коррозия у трехфазной границы может протекать как в присутствии кислорода, так и при полном его удалении из раствора. Поэтому для случаев, когда кислород удален, теория дифференциальной аэрации неприложима.

2. Глубина и скорость образования коррозионных канавок у границы фаз в деаэрированных системах зависят от pH раствора и не зависят от природы третьей фазы. Анодная поляризация сильно увеличивает скорость такой коррозии, а катодная поляризация может полностью ее подавлять. Перемешивание раствора уменьшает скорость образования коррозионных канавок у границы фаз. В независимых опытах показано, что с увеличением pH раствора возрастает скорость анодного процесса ионизации железа при том же потенциале.

3. В результате проведенного исследования составлено представление о механизме протекания межфазной коррозии в деаэрированных системах, согласно которому последняя возникает вследствие затруднения диффузии ионов водорода в щель и увеличения pH раствора у межфазной границы, которое при том же потенциале увеличивает скорость ионизации железа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов. Металлургиздат, 1941, стр. 632—638; U. Evans. C. Borgman, Z. phys. Chem. **A160**, 194, 1932.
2. С. А. Балезин и В. Б. Ратинов, Докл. АН СССР, 85, 367, 1952; Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, вып. 6, 43, 1957.
3. Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис, Ф. М. Шемякин, Ж. физ. химии, 9, 84, 1937; Л. Г. Гиндин, Ф. М. Шемякин, Докл. АН СССР, 16, 417, 1937.
4. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, Ж. физ. химии, 30, 2724, 1956; 31, 72, 1957.
5. E. Liebreich Z. phys. Chem., **A155**, 123, 1931; **A161**, 97, 1933.
6. J. Schikorr, Z. phys. Chem., **A160**, 205, 1932.
7. М. К. Тихонов, Ж. физ. химии, 12, 518, 1939.
8. В. А. Кистяковский, Докл. АН СССР, 231, 1931.
9. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 27, 1611, 1953; 28, 1349, 1954.
10. K. Bonhöffer, K. Heusler, Z. phys. Chem. (N. f), 8, 390, 1956; Z. Elektrochem., 61, 122, 1957.
11. А. И. Шултин, Ж. физ. химии, 13, 69, 1944; Б. А. Пурин, Автореферат диссертации, Рига, 1955.
12. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 58, 1685, 1947.

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF ENHANCED CORROSION AT THE THREE PHASE BOUNDARY

L. A. Larin and *Z. A. Iofa* (*Moscow*)

Summary

An investigation was made of the linearly selective corrosion of iron at its interface ith various materials. Corrosion of this type has been shown to take place also on complete emoval of oxygen from the solution. The differential aeration theory ordinarily mployed to explain this process can therefore not be considered as sufficient.

A mechanism for such corrosion has been developed on the basis of the assumption hat interfacial corrosion proceeds independently of the nature of the material compri-ng the third phase, that the corrosion rate and the depth of the corrosion crevices formed t the interface depends upon the pH of the solution and on the basis of the effects of ano-ic and cathodic polarization and observations on the rate of anodic solution of iron at ifferent pH values. According to this mechanism interfacial corrosion (in the absence f oxygen) occurs as the result of hindrance to hydrogen ion diffusion into the crevice at he interface, the increase in pH of the solution at that site and increase, as a result, of he rate of anodic ionization of iron.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

К ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

X. О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОДНОРОДНЫХ ИЗОТРОПНЫХ СИСТЕМ

М. И. Шахпаронов

Теория диэлектрических свойств полярных жидкостей и газов начала свое развитие в работах Дебая [1]. Полученные Дебаем формулы количественно согласуются с опытом при рассмотрении диэлектрических свойств разреженных газов. В случае полярных жидкостей такое согласие между теорией [1] и опытом не наблюдается. Некоторые выводы теории [1] противоречат фактам. Например, по теории [1] полярные жидкости должны иметь точку Кюри и обладать свойствами сегнетоэлектриков, что не соответствует действительности.

Как известно, локальное электрическое поле, действующее на молекулу внутри диэлектрика, отличается от среднего поля вследствие поляризации молекул диэлектрика и взаимодействия молекул с их окружением. Исходя из теории «внутреннего поля», предложенной ранее Клаузиусом и Мосотти, Дебай принял, что «внутреннее поле» имеет следующий вид:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ср}} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{p}, \tag{1}$$

где $\mathbf{E}$ — внутреннее поле, $\mathbf{E}_{\text{ср}}$ — среднее поле в диэлектрике, $\mathbf{p}$ — электрический момент, индуцированный в единице объема диэлектрика.

Формула (1) является хорошим приближением к действительности в случае разреженных газов, когда можно пренебречь действием полярных молекул на окружение. Но, как было показано Онзагером [2], в случае полярных жидкостей уравнение (1) неприменимо. Необходим учет действия реактивного поля молекул.

Попытки Дебая [3] улучшить теорию [1] на основе представления о «заторможенном вращении» молекул не были вполне убедительны, так как не было принято во внимание действие реактивного поля, и внутреннее поле по-прежнему выражалось уравнением (1).

Таким образом, последовательная теория диэлектрических свойств полярных жидкостей была впервые развита в работе Онзагера [2]. Теория Онзагера базируется на следующей молекулярной модели. Полый шар, диаметр которого равен среднему диаметру полярной молекулы, имеет в центре диполь μ_0 и окружен непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ε, равной средней макроскопической диэлектрической проницаемости жидкости. Следовательно, в модели Онзагера не учитывается возможность флуктуаций диэлектрической проницаемости, вызываемых тепловым движением молекул, а также наличия ближней упорядоченности в распределении молекул жидкости.

Принимая, что объем, занимаемый молекулами, при растворении не изменяется и пустоты в жидкости отсутствуют, Онзагер вывел следующую формулу, связывающую диэлектрическую проницаемость раствора ε

дипольные моменты молекул μ_{0i}:

$$\sum_i \varphi_i \frac{\varepsilon - n_i^2}{2\varepsilon + n_i^2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \frac{\mu_{0i}^2}{3kT} \frac{\varepsilon (n_i^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n_i^2)^2}. \qquad (2)$$

єсь φ_i — объемная доля компонента i в растворе, n_i — «индивидуальные казатели преломления», определяемые из соотношения:

$$\alpha_i = \frac{a_i^3 (n_i^2 - 1)}{n_i^2 + 2}, \qquad (3)$$

α_i — средняя электронная поляризуемость одной молекулы; N_i — чис молекул компонента i в 1 *см*^{3} раствора, a_i — радиус молекулы i.

Как известно, теория Онзагера хорошо согласуется с опытом для нитро- изола, анилина, этилацетата, ацетона и некоторых других полярных дкостей и значительно хуже для воды, спиртов и ряда других. Для створов этих последних жидкостей согласие теории Онзагера с опытом жно существенно улучшить, если заменить значения μ_{0i}, взятые из ыта, значениями, вычисленными из теории Онзагера для чистых жидко- й. Тогда вместо (2) имеем

$$\sum_i \varphi_i \frac{\varepsilon - n_i^2}{2\varepsilon + n_i^2} = \sum_i \frac{\varepsilon (n_i^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n_i^2)^2} \frac{(2\varepsilon_{0i} + n_{0i}^2)(\varepsilon_{0i} - n_{0i}^2)}{\varepsilon_{0i}(n_{0i}^2 + 2)^2} \frac{N_i}{N_{0i}}, \qquad (4)$$

n_{0i} — показатель преломления чистого жидкого компонента i, экстра- пированный от оптического диапазона частот к $\lambda \to \infty$; ε_{0i} — диэлектриче- ая проницаемость этого компонента в статических полях; N_{0i} — число лекул в 1 *см*^{3} чистого жидкого компонента i.

Уравнение (4) дает возможность рассчитывать статическую диэлектри- кую проницаемость ε раствора, если известны состав и плотность рас- ра, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и плот- сть индивидуальных жидких компонентов.

Кирквуд [4] и Фрёлих [5] предприняли попытку усовершенствования актовки Онзагера на основе более детальной молекулярной модели, в вестной мере учитывающей упорядоченность в распределении ближай- х молекул в жидкости. Формулы, полученные Кирквудом и Фрёлихом, держат множитель $g = 1 + z \overline{\cos \gamma}$, который, как правило, фактически рает роль эмпирической постоянной, что значительно ограничивает зможности указанных теорий.

Наряду с этим был предложен ряд уточнений теории Онзагера, сводя- хся к более полному рассмотрению поляризации молекул диполями, ету анизотропии поляризуемости полярных молекул и отклонения фор- молекул от сферической [6]. Если все эти уточнения ввести в уравне- [4], то в случае, когда раствор является двухкомпонентным, причем ин из компонентов неполярен, получим

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = N_1 \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\alpha_1}{1 - f_1\alpha_1} + N_2 \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\alpha_2}{1 - f_2\alpha_2} +$$

$$+ \frac{N_2}{N_{02}} \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) A} \left(\frac{1 - f_2\alpha_2}{1 - f_m\alpha_m} \right)^2 \left[\frac{(2\varepsilon_{02} + n_{02}^2)(\varepsilon_{02} - n_{02}^2)}{12\pi\varepsilon_{02}} - \frac{N_{02}\alpha_2}{1 - f_2\alpha_2} \right]. \qquad (5)$$

а формула выведена в предположении, что молекулы полярного ком- нента 2 имеют эллипсоидальную форму. α_m — поляризуемость поляр- х молекул в направлении дипольного момента, f_1, f_2, f_m и A определя-

ются формулами:

$$f_i = \frac{1}{a_i^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \quad (i = 1, 2); \qquad (6$$

$$f_m = \frac{3}{abc} \frac{A(1-A)(\varepsilon - 1)}{\varepsilon + (1-\varepsilon) A}; \qquad (7$$

$$A = \frac{abc}{2} \int\limits_0^\infty \frac{ds}{(s+a)^{3/2}(s+b)^{3/2}(s+c)^{3/2}}, \qquad (8$$

где $2a$, $2b$, $2c$ — оси эллипсоида, изображающего полярную молекул причем ось $2a$ совпадает с осью диполя [6].

Расчеты по формуле (5) приводят к значениям ε, мало отличающимис от значений ε, вытекающих из уравнения (4). Из расчетов следует, что з висимость диэлектрической проницаемости раствора от его концентраци выраженной в объемных долях φ_i, должна быть близка к линейной. Н опыт в большинстве случаев указывает на более или менее значительн отклонения от линейной зависимости ε от φ_i. В растворах C_6H_6— CH_3O C_8H_{10}— CH_3OH, C_6H_6— $C_6H_5NO_2$, C_6H_{14}—$C_6H_5NO_2$ и многих других п $\varphi = 0{,}5$ экспериментальные значения ε оказываются на 20—30% мен шими, чем значения ε, вычисленные по формуле (4) или (5). В раствор $CHCl_3$ — $(CH_3)_2CO$, H_2O — H_2O_2 и ряде других, наоборот, значения найденные из опыта, несколько выше, чем следует из теории Онзагер

Наиболее существенными причинами отклонения экспериментальн значений ε от значений, вытекающих из уравнений (4) и (5), могут быть сл дующие.

а) Изменения состояния молекул в растворе вследствие неучитыва мого теорией, но имеющегося в ряде случаев специфического взаимоде ствия между молекулами различных компонентов (например, водородн связь).

б) Флуктуации диэлектрической проницаемости, обусловленн флуктуациями концентрации, ориентации, плотности и т. п.

в) Изменения ближнего в том числе ориентационного порядка в р пределении молекул с изменением состава раствора.

Эти причины могут действовать как совместно, так и поодиночке. О метим, что действие специфических межмолекулярных сил, приводящи к образованию более или менее устойчивых молекулярных соединени препятствует появлению флуктуаций концентрации в растворах. Наиб лее благоприятные условия для возникновения флуктуаций концентрац обычно имеют место тогда, когда силы притяжения между молекула различных компонентов относительно слабы. В этих случаях влияни флуктуаций концентрации может превосходить влияние всех остальн факторов.

Ввиду сложности задачи построения теории растворов, одновремен учитывающей действие всех перечисленных выше факторов, по-видимо целесообразно попытаться выяснить сначала влияние каждого из эт факторов в отдельности. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрени влияния флуктуаций диэлектрической проницаемости на среднюю макр скопическую величину ε раствора.

Рассмотрим объем V раствора, состоящего из N_1, N_2, ..., N_M молек компонентов 1,2,..., M. Макроскопическая диэлектрическая проницаемос раствора равна ε. Воспользуемся представлением о локальной диэлек рической проницаемости $\varepsilon_л = \varepsilon_л(x, y, z)$. Под локальной диэлектрическ проницаемостью в малом элементе объема $dx\,dy\,dz$ понимается диэлектрич ская проницаемость, которую имел бы раствор при условии, что по всем объему V состояние раствора было таким же, как и в элемен объема $dx\,dy\,dz$.

Вследствие флуктуаций локальная диэлектрическая проницаемость колеблется вокруг некоторого среднего значения ε'. Среднее значение локальной диэлектрической проницаемости ε' — это диэлектрическая проницаемость раствора, в котором флуктуации отсутствуют, т. е. свойства раствора в данном элементе объема и во всем остальном объеме совпадают с их средними локальными значениями. Именно эти предположения и делаются при расчете диэлектрических проницаемостей чистых жидкостей и растворов в теории Онзагера. Следовательно, теория Онзагера [2] открывает возможность расчета **средней локальной** диэлектрической проницаемости чистых жидкостей и их растворов и, как мы видели, указывает, что зависимость ε' от φ_i при $\varepsilon' \gg n^2$ близка к линейной. В дальнейшем мы будем принимать

$$\varepsilon' = \sum_i \varepsilon_i' \varphi_i, \tag{9}$$

где ε_i' — средняя локальная диэлектрическая проницаемость индивидуального жидкого компонента i. Как мы увидим, ε_i' может заметно отличаться от ε_i — средней макроскопической диэлектрической проницаемости индивидуального жидкого компонента i только при температурах, близких к критической точке жидкость — пар. При температурах, далеких от критической области жидкость — пар,

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_i. \tag{10}$$

Экспериментально определяется не средняя локальная диэлектрическая проницаемость ε', а макроскопическая диэлектрическая проницаемость ε. Попытаемся учесть влияние флуктуаций $\varepsilon_л$ (x, y, z) на ε'.

Разделим мысленно объем V раствора на большое число N одинаковых элементов объема dV кубической формы. Элементы объема dV малы по сравнению с объемом всей жидкости, но в каждом из них содержится достаточно большое число молекул, так что значительные отклонения от средней плотности и концентрации вследствие флуктуации сравнительно маловероятны. Размеры элементов объема dV как раз таковы, что для них представление о локальной диэлектрической проницаемости приобретает физический смысл, т. е. $\varepsilon_л$ (x, y, z) можно рассматривать как некоторую термодинамическую функцию состояния раствора в элементе объема dV. Для элементов объема раствора, меньших чем dV, представление о локальной диэлектрической проницаемости становится уже неприменимым. Области раствора, занимаемые в любой данный момент флуктуациями локальной диэлектрической проницаемости, при таком выборе величины dV можно представить себе состоящими из одной или нескольких областей, каждая из которых равна dV.

Будем, как обычно, считать распределение вероятностей флуктуаций гауссовым. В любом произвольно выбранном элементе объема dV_k, где $k = 1, 2, \ldots, N$, вероятность найти определенное положительное отклонение локальной диэлектрической проницаемости ε_k от ε' равна вероятности найти такое же по абсолютной величине отрицательное отклонение.

Таким образом, мы можем формально рассматривать раствор как статистическую гетерогенную систему, элементы «фаз» которой имеют локальную диэлектрическую проницаемость ε_k.

Согласно (9) и (10) ε_k может приобретать значения, лежащие в интервале от $\varepsilon_i^{мин}$ до $\varepsilon_j^{макс}$, где $\varepsilon_i^{мин}$ — минимальное значение диэлектрической проницаемости индивидуальных компонентов, входящих в состав раствора, $\varepsilon_j^{макс}$ — соответственно максимальное значение. Вероятность найти в произвольно выбранном элементе объема dV значение локальной диэлектрической проницаемости, равное ε_k, будет определяться как отношение суммарного объема всех dV_k, в которых $\varepsilon_л$ $(x, y, z) = \varepsilon_k$, ко всему

объему раствора:

$$dW_k = \frac{n_k dV_k}{V}, \qquad (11$$

где dW_k — вероятность значения ε_k; n_k — число элементов объема dV_k в которых локальная диэлектрическая проницаемость равна ε_k. Из (10 следует, что dW_k можно определять как объемную долю «фазы» k в рас творе.

Так как распределение отклонений ε_k от ε' в элементах объема d принято нами гауссовским, то dW_k определяется также соотношением:

$$dW_k = [2\pi\overline{(\varepsilon_k - \varepsilon')^2}]^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\varepsilon_k - \varepsilon')^2}{2\overline{(\varepsilon_k - \varepsilon')^2}}\right\} d\varepsilon_k. \qquad (12$$

Допустим, что раствор помещен в однородное внешнее поле $\mathbf{E}_0$. Плот ность свободных зарядов внутри раствора равна нулю. Поэтому потен циал поля в области, занимаемой диэлектриком, подчиняется уравнени Лапласа:

$$\Delta\Phi = 0. \qquad (13$$

Точно так же для любого из элементов «фаз» dV_k имеем

$$\Delta\Phi_k = 0. \qquad (14$$

Из уравнения Лапласа следует, что вдоль поверхности раздела k-тог и l-того элементов «фаз» выполняются граничные условия [7]:

$$\frac{\partial\Phi^{(k)}}{\partial S} = \frac{\partial\Phi^{(l)}}{\partial S}; \quad \varepsilon_k \frac{\partial\Phi^{(k)}}{\partial q_k} + \varepsilon_l \frac{\partial\Phi^{(l)}}{\partial q_l} = 0, \qquad (15$$

причем $\partial/\partial S$ обозначает дифференцирование по любому направлению лежащему в касательной плоскости к поверхности раздела элементо «фаз», а $\partial/\partial q_k$ и $\partial/\partial q_l$ — производные по нормалям, направленным со ответственно в k-й и l-й элементы «фаз».

Будем рассматривать теперь систему, состоящую из элемента объем dV_k с диэлектрической проницаемостью, равной, ε_k, и всего остального объема раствора со средней макроскопической диэлектрической прони цаемостью, равной ε. Согласно (15), распределение потенциала не изме няется при изменении ε_k и ε_l или ε в одно и то же число раз. Поэтому пользуясь (15), находим

$$\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_l} = \frac{\varepsilon_k}{\varepsilon} \mathrm{const}_{kl} \quad (l = 1, 2, \ldots, k-1, k+1, \ldots, N). \qquad (16$$

Уравнение (16) выражает известную теорему пропорциональности, со гласно которой увеличение в одно и то же число раз диэлектрической про ницаемости ε_k, ε_l,... всех фаз системы приводит к возрастанию в то ж число раз средней диэлектрической проницаемости ε гетерогенно системы.

Следуя [8], заменим раствор вспомогательной системой с тем же рас пределением элементов «фаз» dV_k, но с локальными диэлектрическим проницаемостями элементов «фаз», уменьшенными в ε раз. Тогда локаль ные диэлектрические проницаемости элементов dV_k раствора будут рав ны *

$$\eta_k = \frac{\varepsilon_k}{\varepsilon} \; (k = 1, 2, \ldots, N). \qquad (17$$

По теореме пропорциональности макроскопическая диэлектрическа проницаемость раствора также уменьшится в ε раз и будет равн

* η_k может быть меньше единицы.

…инице:

$$\xi = 1. \tag{18}$$

Этот прием позволяет привести задачу о поляризации элемента объ…а раствора с локальной диэлектрической проницаемостью ε_k, находя…егося в растворе, к задаче о поляризации такого же элемента объема …вакууме. В реальном растворе среднее макроскопическое поле $\mathbf{E}_{\text{ср}}$ бу…т отличаться от $\mathbf{E}_0$. Но в рассматриваемой нами вспомогательной …стеме $\mathbf{E}_{\text{ср}}=\mathbf{E}_0$. Заменим для удобства расчета кубические элементы объ…а эквивалентными (в отношении поляризации) сферами. Тогда, решая …авнение Лапласа (14), получим:

$$\mathbf{E}_k = 3\mathbf{E}_0/\eta_k + 2. \tag{19}$$

Электрический момент элемента объема dV_k равен

$$\mathbf{p}_k\, dV_k = \frac{\eta_k - 1}{4\pi}\,\mathbf{E}_k dV_k = \frac{\eta_k - 1}{4\pi}\,\frac{3\mathbf{E}_0}{\eta_k + 2}\,dV_k, \tag{20}$$

…е $\mathbf{p}_k$ — поляризация единицы объема диэлектрика, диэлектрическая …роницаемость которого равна η_k.

Поляризация $\mathbf{p}$ единицы объема вспомогательной системы:

$$\mathbf{p} = \frac{1}{V}\sum_k n_k \mathbf{p}_k dV_k = \frac{\mathbf{D} - \mathbf{E}_0}{4\pi} = \frac{\xi - 1}{4\pi}\,\mathbf{E}_0 = 0. \tag{21}$$

…з (11) и (21) следует:

$$\sum_k \mathbf{p}_k dW_k = \sum_k \frac{\eta_k - 1}{\eta_k + 2}\,dW_k = 0. \tag{22}$$

…множая числитель и знаменатель в (22) на ε и переходя, следователь…о, от вспомогательной системы к реальному раствору, находим

$$\sum_k \frac{\varepsilon_k - \varepsilon}{\varepsilon_k + 2\varepsilon}\,dW_k = 0. \tag{23}$$

…ак как $\sum\limits_k dW_k = 1$, то из (23) следует

$$\sum_k \frac{dW_k}{\varepsilon_k + 2\varepsilon} = \frac{1}{3\varepsilon}. \tag{24}$$

…аспределение значений ε_k в растворе является непрерывным во всем …нтервале от $\varepsilon_i^{\text{мин}}$ до $\varepsilon_j^{\text{макс}}$. Поэтому суммирование следует заменить …нтегрированием. Пользуясь (12), получаем

$$\sqrt{\frac{A}{\pi}} \int\limits_{\varepsilon_i^{\text{мин}}}^{\varepsilon_j^{\text{макс}}} \frac{e^{-A(\varepsilon_k - \varepsilon')^2}\,d\varepsilon_k}{\varepsilon_k + 2\varepsilon} = \frac{1}{3\varepsilon}. \tag{25}$$

…десь для сокращения введено обозначение:

$$A = {}^1/_2\overline{(\varepsilon_k - \varepsilon')^2} = {}^1/_2\overline{(\Delta\varepsilon')^2}. \tag{26}$$

Продифференцируем уравнение (25) по параметру q, характеризующему состояние раствора в объеме V. В качестве q может быть температура T,

давление p, числа молекул $N_1, N_2, \ldots, N_M$ и т. д. Заметим, что ε_k не характеризует состояние раствора в целом. Поэтому $d\varepsilon_k/dq = 0$. Получим

$$\frac{1}{3\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{dq} = \frac{dA}{dq}\sqrt{\frac{A}{\pi}}\int\limits_{\varepsilon_i^{\text{мин}}}^{\varepsilon_j^{\text{макс}}} \frac{(\varepsilon_k-\varepsilon')^2 e^{-A(\varepsilon_k-\varepsilon')^2}}{\varepsilon_k+2\varepsilon}\,d\varepsilon_k +$$

$$+2\frac{d\varepsilon}{dq}\sqrt{\frac{A}{\pi}}\int\limits_{\varepsilon_i^{\text{мин}}}^{\varepsilon_j^{\text{макс}}} \frac{e^{-A(\varepsilon_k-\varepsilon')^2}d\varepsilon_k}{(\varepsilon_k+2\varepsilon)^2} - 2\frac{d\varepsilon'}{dq}A\sqrt{\frac{A}{\pi}}\int\limits_{\varepsilon_i^{\text{мин}}}^{\varepsilon_j^{\text{макс}}} \frac{(\varepsilon_k-\varepsilon')\,e^{-A(\varepsilon_k-\varepsilon')^2}d\varepsilon_k}{\varepsilon_k+2\varepsilon} -$$

$$-\frac{1}{2}\frac{dA}{dq}\frac{1}{\sqrt{\pi A}}\int\limits_{\varepsilon_i^{\text{мин}}}^{\varepsilon_j^{\text{макс}}} \frac{e^{-A(\varepsilon_k-\varepsilon')^2}d\varepsilon_k}{\varepsilon_k+2\varepsilon}. \qquad (27)$$

После преобразований (27) и интегрирования по ε_k с учетом уравнения (25) получим

$$\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{dq} = \frac{dA}{dq}\left[\varepsilon' + \frac{(\varepsilon')^2}{\varepsilon} - 2\varepsilon - \frac{1}{2\varepsilon A} + \sqrt{\frac{A}{\pi}}I_1\right] +$$

$$+\frac{d\varepsilon}{dq}\left[4A\left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}-1\right) + \sqrt{\frac{A}{\pi}}I_2\right] + 2A\left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}-1\right)\frac{d\varepsilon'}{dq}, \qquad (28)$$

где

$$\frac{1}{3}I_1 = \int\limits_{\varepsilon_i^{\text{мин}}}^{\varepsilon_j^{\text{макс}}} e^{-A(\varepsilon_k-\varepsilon')^2}(\varepsilon_k-\varepsilon')\,d\varepsilon_k, \qquad (29)$$

$$\frac{1}{2}I_2 = \frac{e^{-A(\varepsilon_j^{\text{макс}}-\varepsilon')^2}}{\varepsilon_j^{\text{макс}}+2\varepsilon} - \frac{e^{-A(\varepsilon_i^{\text{мин}}-\varepsilon')^2}}{\varepsilon_i^{\text{мин}}+2\varepsilon}. \qquad (30)$$

Множитель I_2 в (28) получается при интегрировании по частям второго члена в правой части уравнения (27).

Как уже отмечалось, большие отклонения ε_k от ε' сравнительно маловероятны. Экспоненциальные множители в (30) малы. Поэтому можно принять

$$I_2 \approx 0. \qquad (31)$$

На основании тех же соображений интеграл (29) можно привести к следующему виду:

$$I_1 \approx 3\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2}x\,dx = \frac{3}{\sqrt{\pi A}} = 3\sqrt{\frac{2\overline{(\Delta\varepsilon')^2}}{\pi}}. \qquad (32)$$

Пользуясь (31) и (32) и преобразуя (30), получаем

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = 1 + \frac{\overline{(\Delta\varepsilon')^2}}{\varepsilon^2\left(2+\frac{d\varepsilon'/dq}{d\varepsilon/dq}\right)} + \frac{d\,\overline{(\Delta\varepsilon')^2}/dq}{2\,(d\varepsilon/dq)+(d\varepsilon'/dq)}\left(\frac{3}{\sqrt{2\pi\,\overline{(\Delta\varepsilon')^2}}} - \frac{1}{2\varepsilon}\right). \qquad (33)$$

Уравнение (33) устанавливает связь между средними флуктуациями диэлектрической проницаемости раствора в элементе объема dV и значениями ε', ε, $d\varepsilon'/dq$ и $d\varepsilon/dq$. Число уравнений вида (33) равно, очевидно, числу параметров q, характеризующих состояние раствора.

Обычно второй член в правой части уравнения (33) значительно больше, чем третий. Пренебрегая этим последним, получим

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = 1 + \overline{(\Delta\varepsilon')^2} \Big/ \varepsilon^2 \left(2 + \frac{d\varepsilon'/dq}{d\varepsilon/dq}\right). \tag{34}$$

Если $d\varepsilon'/dq \approx d\varepsilon/dq$, то из (34) следует

$$\varepsilon'/\varepsilon = 1 + \overline{(\Delta\varepsilon')^2}/3\varepsilon^2 \tag{35}$$

или

$$\varepsilon/\varepsilon' = 1 - \overline{(\Delta\varepsilon')^2}/3\varepsilon\varepsilon' \approx 1 - \overline{(\Delta\varepsilon')^2}/3(\varepsilon')^2, \tag{36}$$

что совпадает с уравнением (2) в [9]. Уравнения (33) и (34) показывают, что флуктуации локальной диэлектрической проницаемости приводят к уменьшению средней макроскопической диэлектрической проницаемости раствора. Если ввести в рассмотрение два независимые параметра состояния q_i и q_j, то можно написать два уравнения вида (30). Исключая скобку

$$\left[\varepsilon' + \frac{(\varepsilon')^2}{\varepsilon} - 2\varepsilon - \frac{1}{2\varepsilon A} + I_1 \sqrt{\frac{A}{\pi}}\right],$$

находим

$$\varepsilon'/\varepsilon = 1 + [\overline{(\Delta\varepsilon')^2}/\varepsilon^2]\{1/(2 + D'_{ij}/D_{ij})\}, \tag{37}$$

где

$$D'_{ij} = \begin{vmatrix} d\varepsilon'/dq_i & d\varepsilon'/dq_j \\ d\overline{(\Delta\varepsilon')^2}/dq_i & d\,\overline{(\Delta\varepsilon')^2}/dq_j \end{vmatrix}; \tag{38}$$

$$D_{ij} = \begin{vmatrix} d\varepsilon/dq_i & d\varepsilon/dq_j \\ d\overline{(\Delta\varepsilon')^2}/dq_i & d\,\overline{(\Delta\varepsilon')^2}/dq_j \end{vmatrix}. \tag{39}$$

Допустим, что число параметров, определяющих состояния раствора, равно r. Тогда число уравнений вида (37), которые могут быть написаны для одного и того же раствора, равно числу сочетаний из r по два.

В частном случае, когда $d\varepsilon/dq_i = d\varepsilon'/dq_i$ и $d\varepsilon'/dq_j = d\varepsilon/dq_j$, определители D'_{0j} и D'_{ij} совпадают и (37) переходит в (35).

Уравнение (37) справедливо, если $D_{ij} \neq 0$.

Исключая ε', ε и $\overline{(\Delta\varepsilon')^2}$ из каких-либо двух уравнений вида (37), получим

$$D'_{ij}/D_{ij} = D'_{kl}/D_{kl}. \tag{40}$$

Число уравнений вида (40) равно числу сочетаний из r по три. Все приведенные выше рассуждения и выводы остаются справедливыми и в том частном случае, когда жидкость состоит только из одного компонента. Формулы (33) — (40) применимы также к твердым изотропным диэлектрикам и сегнетоэлектрикам, в последнем случае в области слабых полей.

Средняя локальная диэлектрическая проницаемость ε' является функцией температуры, плотности, состава и других параметров состояния системы. Флуктуации ε' могут возникать вследствие образования в растворе флуктуаций концентрации, ориентации, плотности и температуры:

$$\Delta\varepsilon' = \sum_{j=2}^{M} \frac{\partial\varepsilon'}{\partial c_j} \Delta c_j + \frac{\partial\varepsilon'}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial\varepsilon'}{\partial\rho} \Delta\rho + (\Delta\varepsilon')_{\text{ор}}, \tag{41}$$

где $c_j = N_j/N_1$. Первый член в правой части уравнения (41) учитывает влияние флуктуаций концентрации, второй — влияние флуктуации температуры, третий — влияние флуктуаций плотности, четвертый — влияние флуктуаций в распределении ориентаций молекул.

Член $(d\varepsilon'/dT)\,\Delta T$ мал и может быть отброшен. Флуктуации плотности концентрации и ориентации с известным приближением можно считат статистически независимыми. Следовательно, $\overline{\Delta c_j\,\Delta\rho}=0$, $\overline{\Delta c_j(\Delta\varepsilon')_{\text{op}}}=0$ $\overline{\Delta\rho(\Delta\varepsilon')_{\text{op}}}=0$. На этом основании получаем следующее выражени для статистического среднего квадрата флуктуаций ε:

$$\overline{(\Delta\varepsilon')^2}=\sum_{j,\,k=2}^{M}\frac{\partial\varepsilon'}{\partial c_j}\frac{\partial\varepsilon'}{\partial c_k}\overline{\Delta c_j\Delta c_k}+\left(\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\rho}\right)^2\overline{(\Delta\rho)^2}+[\overline{(\Delta\varepsilon')_{\text{op}}}]^2. \qquad (42$$

Для расчета производных $d\varepsilon'/dc_j$ и $d\varepsilon'/d\rho$ целесообразно пользоватьс уравнением (9). Из сказанного следует, что уравнение (42) должно боле точно соответствовать действительности, чем уравнение, в котором вмест $\overline{(\Delta\varepsilon')^2}$ фигурирует $\overline{(\Delta\varepsilon)^2}$, и вместо производных $d\varepsilon'/dc_j$ и $d\varepsilon'/d\rho$ имеют ся производные $d\varepsilon/dc_j$ и $d\varepsilon/d\rho$.

Если подставить значения $\overline{\Delta c_j\,\Delta c_k}$, $\overline{(\Delta\rho)^2}$ и $[\overline{(\Delta\varepsilon')_{\text{op}}}]^2$ в приближени рассмотренном Кирквудом и Гольдбергом [10] и Штокмайером [11 получим для среднего квадрата флуктуации ε_∞' в элементе объема dV сле дующее выражение:

$$\overline{(\Delta\varepsilon_\infty')^2}=\chi/dV, \qquad (4$$

где χ есть функция T, c_j, ρ и Δ — степени деполяризации рэлеевско рассеяния в оптическом диапазоне частот:

$$\frac{6-7\Delta}{6+6\Delta}\chi=kT\beta\left(\rho\frac{\partial\varepsilon_\infty'}{\rho}\right)^2+\frac{1}{\rho_1}\sum_{j,\,k=2}^{M}c_jc_k\frac{|\nu|_{jk}}{|\nu_{jk}|}\left(\frac{\partial\varepsilon_\infty'}{\partial c_j}\right)_{T,\,p,\,c_k}\left(\frac{\partial\varepsilon_\infty'}{\partial c_k}\right)_{Tpc_j}. \qquad (4$$

Здесь ρ_1 — масса растворителя 1 в единице объема раствора, β — из термическая сжимаемость, $|\nu_{jk}|$ — определитель, элементы которо имеют следующий вид:

$$\nu_{jk}=\frac{c_jc_k}{M_jRT}\left[\left(\frac{\partial\mu_j}{\partial N_k}\right)_{T,\,V,\,N_l}-\frac{\overset{*}{v}_j\overset{*}{v}_k}{N^2\beta V}\right]\frac{N^2m_1}{M_k}, \qquad (4$$

μ_j — химический потенциал компонента j, M_j — его молекулярный ве m_1 — средняя масса компонента 1 в объеме раствора V, $\overset{*}{v}_j$, $\overset{*}{v}_k$ — па циальные молярные объемы компонентов j и k; N — число Авогадр $|\nu|_{jk}$ в уравнении (44) обозначает определитель, элементы которого ра ны $1/\nu_{jk}$.

В случае двухкомпонентного раствора функция χ определяется сл дующим соотношением:

$$\frac{6-7\Delta}{6+6\Delta}\chi=kT\beta\left(\rho\frac{\partial\varepsilon_\infty'}{\partial\rho}\right)^2+\frac{kTM_1}{\rho_1\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial c}\right)_{T,p}}\left(\frac{\partial\varepsilon_\infty'}{\partial c}\right)^2_{T,p}. \qquad (4$$

Для растворов вдали от критической области жидкость — пар в ря случаев можно ограничиться учетом только первого члена в уравнен (42). Тогда для двухкомпонентного раствора

$$\overline{(\Delta\varepsilon')^2}=\left(\frac{\partial\varepsilon'}{\partial c}\right)^2\overline{(\Delta c)^2}, \qquad (4$$

где $\overline{(\Delta c)^2}$ — среднее статистическое квадрата флуктуаций концентрац в элементе объема dV. Подставляя (47) в (37) и преобразовывая, получ

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}=1-\frac{(\partial\varepsilon'/\partial c)^2}{\varepsilon'\varepsilon}\,\frac{\overline{(\Delta c)^2}}{2+D_{ij}'/D_{ij}}. \qquad (4$$

Выводы

1. Рассмотрены причины отклонения экспериментальных значений иэлектрической проницаемости растворов ε от значений, вытекающих з теории Онзагера.

2. Развита теория, учитывающая влияние флуктуаций на диэлектри-ескую проницаемость однородных изотропных систем.

3. Показано, что средний квадрат флюктуаций диэлектрической проницаемости является функцией средней локальной диэлектрической про-ицаемости.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
11.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye. Phys. Z., 13, 97, 1912.
2. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
3. P. Debye, Phys. Z., 36, 100, 193, 1935; Chem. Rev., 19, 171, 1936; P. Debye and W. Ramm, Ann. Physik, 28, 28, 1937.
4. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
5. H. Fröhlich, Theory of Dielectrics. Oxford, London, 1949.
6. C. J. F. Böttther. Theory of electric polarisation, Amsterdam, 1952.
7. См., например, Г. А. Гринберг, Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений, Изд-во АН СССР, стр. 15.
8. В. И. Оделевский. Ж. техн. физ., 21, 678, 1951.
9. М. И. Шахпаронов, Ж. физ. химии, 32, 1414, 1958.
10. J. G. Kirkwood and R. J. Goldberg, J. Phys. Chem., 18, 54, 1950.
11. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 58, 1950.

ON THE THEORY OF SOLUTIONS

X. EFFECT OF FLUCTUATIONS ON THE DIELECTRIC CONSTANT OF HOMOGENEOUS ISOTROPIC SYSTEMS

***M. I. Shakhparonov** (Moscow)*

Summary

The causes for the deviation of the experimental values for the dielectric constant of solutions from those following from Onsager's theory have been examined. A theory as been developed that takes into account the effect of fluctuations on the dielectric onstant of homogeneous isotropic systems. It has been shown that $(\overline{\Delta\varepsilon})^2$ is a function f the mean local dielectric constant.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ КРЕКИНГА ЭТАНА И ПРОПАНА

А. Д. Степухович и Ю. П. Наумов

Кинетика распада алканов в зависимости от глубины разложения, как известно, хорошо описывается эмпирическим уравнением А. И. Динцеса и А. В. Фроста [1]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(1-x)}{1-\beta(1-x)}, \quad (1)$$

в котором k и β — некоторые эмпирические постоянные. Несколько лет назад одним из нас уравнение (1) было выведено на основе представления о радикально-цепном механизме распада углеводородов и гипотезы о гетерогенном зарождении активных радикалов в условиях адсорбционного насыщения стенок молекулами алканов и гибели их в объеме, путем замены на менее активные радикалы в результате реакций с некоторыми продуктами крекинга, а также на стенках [2].

Тогда же были получены формулы для вычисления эмпирических коэффициентов k и β через константы скорости соответствующих радикальных реакций:

$$k = \frac{2w_0 k_3 V}{\alpha k_4} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{\alpha k_4}{k_5 V + \alpha k_4}. \quad (2)$$

Формулы (2) выражают коэффициент торможения β через константы скорости реакции ингибирования цепей в объеме k_4 при встречах активных радикалов с молекулами тормозящих продуктов, захвата радикалов стенками k_5, реакции развития цепи в объеме k_3 и скорость гетерогенного зарождения радикалов (w_0— постоянная величина в условиях насыщенной адсорбции), α и V — доля образования тормозящего продукта и объем реактора.

Исследуя зависимость β от гетерогенного фактора, т. е. отношения поверхности к объему реактора S/V, мы можем проверить гипотезу о гомогенном действии тормозящих продуктов. Действительно, из формулы для β следует, что если k_4 является константой скорости гомогенной реакции, то изменение гетерогенного фактора S/V должно влиять только на величину константы скорости захвата радикалов k_5, так как этот фактор входит в выражение для k_5. В частности, с увеличением S/V увеличивается k_5 и должен уменьшаться коэффициент торможения. Естественно, что должна увеличиваться и эмпирическая константа k, в выражении которой только величина w_0 пропорциональна гетерогенному фактору.

Если же действие ингибиторов связано с воздействием их на стенки, как это полагают В. В. Воеводский и В. А. Полторак (см. [3]), т. е. направлено на подавление процесса гетерогенного зарождения радикалов, то коэффициент торможения не должен зависеть от отношения S/V, так как увеличение поверхности в одинаковой мере влияет на константы скорости k_4 и k_5*.

* При условии, что формулы (2) в случае подобного механизма сохраняют свое значение.

Задачей настоящей работы является экспериментальное исследование висимости β от отношения S/V. Кроме того, располагая реакторами раз- ичной геометрической формы, мы решили применить общую физическую орию цепей, в частности формулы для длины неразветвленной цепи, рывающейся или возникающей на стенках, к распаду алканов с це- ью выяснения того, действуют ли стенки только в качестве фактора об- ыва цепей, или же роль их более сложная и они инициируют также цепи, ак это предполагается при выводе уравнения (1).

Вообще, как отмечалось ранее [4], желательна проверка представле- ия о цепном характере крекинг-процесса с позиций общей теории нераз- етвленных цепей.

В случае гомогенного зарождения стационарных цепей и обрыва их стенках, длина неразветвленной цепи для цилиндрического и шарового еактора вычисляется по формулам [5]:

$$\nu_{ц} = 0,1\ \frac{d^2 p^2}{q\lambda_0^2}, \qquad (3)$$

$$\nu_{ш} = 0,05\ \frac{d^2 p^2}{q\lambda_0^2},$$

которых d — диаметр реактора, p — давление в *мм* рт. ст., λ_0— средняя лина свободного пробега при p, равном 1 *мм* рт. ст., и q — среднее число олкновений, которое испытывает центр перед тем как вступить в реак- ию. При этом в шаровом реакторе длина цепи короче, чем в цилиндриче- ком.

Если же цепи не только обрываются, но и возникают на стенках, то лина цепи уже не квадратично, а линейно зависит от давления и диамет- а [5] и, вообще, при прочих равных условиях становится заметно короче. роме того, если зарождение и обрыв цепей на стенках связаны с одними теми же активными центрами, то длина цепи, естественно, не будет за- исеть от изменения гетерогенного фактора.

Экспериментальная часть

Мы изучали влияние гетерогенного фактора на реакции крекинга этана и пропана татическим методом в цилиндрическом реакторе (кварцевая цилиндрическая колба бъемом 320 *см*^{3}, диаметром 4 *см* и длиной 25,5 *см*). Для увеличения поверхности при- енялась набивка в виде кварцевых трубочек диаметром в 4—5 *мм* и одинаковой дли- ы. Давление в установке измерялось манометром Мак-Леода. Давления от 10 *мм* и ыше измерялись U-образным манометром. Прирост давления во время крекинга змерялся мембранным манометром. Процент распада определялся по приросту дав- ения, а в некоторых опытах по данным хроматермографического анализа для состава олучаемых продуктов. Расхождение в измерениях процента распада по обоим мето- ам не превышало 10%.

В опытах без набивки применялась также кварцевая шаровая колба (V = 370 *см*^{3} $d \approx 9$ *см*).

Обогрев реактора производился электрической печью. Температура измерялась ри помощи хромель-алюмелевой термопары компенсационным методом при по- ощи потенциометра типа ПП.

Опыты с этаном проводились при 600° и начальных давлениях, равных 10, 20 и 0 *мм* рт. ст. Опыты с пропаном проводились при 580° и тех же давлениях.

Исходные углеводороды синтезировались через магнийорганические соединения после разгонки на медной колонке, очищенные от следов влаги, запускались в ем- ости установки. Перед каждым опытом установка откачивалась до 10^{-4} *мм*. Методика пытов описана в прежних работах [6].

Первая серия опытов была проведена в пустых шаровом и цилиндриче- ком реакторах со свежими стенками. Результаты опытов приведены в абл. 1 и 2. Если изобразить кривые зависимости $\Delta p - t$ распада этана пропана по данным табл. 1 и 2, то получим линейную зависимость ско- ости распада от давления, что указывает на гетерогенное зарождение епей.

Таблица 1

Крекинг углеводородов в шарообразном реакторе

(давление выражено в *мм* рт. ст.)

Время	Этан (600°)						Пропан (580°)					
	Δp, *мм* рт. ст.						Δp, *мм* рт. ст.					
	10 *мм*	% распада	20 *мм*	% распада	40 *мм*	% распада	10 *мм*	% распада	20 *мм*	% распада	40 *мм*	% распада
15 сек.	0,05	0,5	0,07	0,35	0,33	0,82	0,06	0,6	0,27	1,35	1,08	2,7
30 »	0,09	0,9	0,13	0,65	0,59	1,47	0,19	1,9	0,62	3,1	1,84	4,6
45 »	0,12	1,2	0,21	1,10	0,79	1,97	0,32	3,2	0,91	4,55	2,42	6,05
1 мин.	0,17	1,7	0,28	1,40	0,99	2,47	0,44	4,4	1,08	5,4	2,92	7,30
1,5 »	0,21	2,1	0,45	2,25	1,29	3,24	0,61	6,1	1,6	8,0	3,95	9,87
2 »	0,30	3,0	0,59	2,95	1,60	4,0	0,8	8,0	1,9	9,5	4,8	12,0
2,5 »	0,37	3,7	0,74	3,70	1,90	4,75	0,96	9,6	2,2	11,0	5,5	13,75
3 »	0,40	4,0	0,85	4,25	2,10	5,25	1,09	10,9	2,5	12,5	6,15	15,38
3,5 »	0,45	4,5	0,97	4,85	—	—	1,21	12,1	2,7	13,5	6,8	17,0
4 »	0,49	4,9	1,09	5,45	2,53	6,32	1,35	13,5	2,97	14,85	7,2	18,0
4,5 »	0,52	5,2	1,20	6,0	2,70	6,75	1,46	14,6	3,2	16,0	7,7	19,25
5 »	0,57	5,7	1,32	6,6	—	—	1,6	16,0	3,5	17,5	—	—
5,5 »	0,63	6,3	1,43	7,15	3,20	8,0	1,7	17,0	3,7	18,5	8,7	21,75
6 »	0,66	6,6	1,60	8,0	3,40	8,5	1,78	17,8	4,0	20,0	9,3	23,25

Таблица 2

Крекинг углеводородов в цилиндрическом реакторе без набивки

(давление выражено в *мм* рт. ст.)

Время	Этан (600°)						Пропан (580°)					
	Δp, *мм* рт. ст.						Δp *мм* рт. ст.					
	10 *мм*	% распада	20 *мм*	% распада	40 *мм*	% распада	10 *мм*	% распада	20 *мм*	% распада	40 *мм*	% распада
15 сек.	0,06	0,6	0,22	1,1	0,73	1,82	0,19	1,9	0,64	3,2	1,5	3,75
30 »	0,15	1,5	0,46	2,3	1,28	3,2	0,38	3,8	1,16	5,8	2,4	6,0
45 »	0,23	2,3	0,64	3,2	1,73	4,32	0,56	5,6	1,6	8,0	3,05	7,62
1 мин.	0,30	3,0	0,86	4,3	2,1	5,25	0,70	7,0	1,9	9,5	3,75	9,38
1,5 »	0,46	4,6	1,14	5,7	2,7	6,75	0,91	9,1	2,35	11,75	4,95	2,38
2 »	0,59	5,9	1,46	7,3	3,35	8,38	1,08	10,8	2,7	13,5	5,85	14,62
2,5 »	0,73	7,3	1,75	8,75	4,05	10,05	1,33	13,3	3,15	15,75	6,6	16,5
3 »	0,87	8,7	2,0	10,0	4,6	11,5	1,45	14,5	3,5	17,5	7,3	18,25
3,5 »	0,96	9,6	2,25	11,25	5,2	13,0	1,63	16,3	3,85	19,25	8,0	20,0
4 »	1,08	10,8	2,45	12,25	5,65	14,12	1,75	17,5	4,2	21,0	8,6	21,5
4,5 »	1,16	11,6	2,63	13,15	6,1	15,25	1,9	19,0	4,5	22,5	9,3	23,25
5 »	1,35	13,5	3,0	15,0	6,75	16,87	2,1	21,0	5,0	25,0	10,4	26,0
6 »	1,46	14,6	3,2	16,0	7,2	18,0	2,18	21,8	15,23	26,15	10,8	27,0

Сравнение распада этана и пропана в шаровом и цилиндрическом реакторах показывает, что скорость крекинга углеводорода в шаровом реакторе в начале процесса в 1,5—3 раза меньше, чем в цилиндрическом. Это согласуется с требованием физической теории цепей, когда цепи зарождаются на стенках при условии, если они обрываются не только на стенках, но и в объеме.

С качественной стороны ясно, что дополнительный обрыв цепи в объеме должен снижать длину цепи в любом реакторе. Количественно это уменьшение длины неразветвленной цепи можно вычислить согласно общей формуле [5]:

$$\nu = \nu_0 \left\{1 - \frac{\operatorname{th} x}{x}\right\}, \qquad (4)$$

которой ν_0 — длина цепи в случае обрыва цепей только в объеме, а x — личина, зависящая от диаметра сосуда и коэффициентов обрыва цепей объеме g (зависит от температуры и давления) и диффузии D.

Пользуясь известным разложением th x/x в ряд и выражениями для коэффициента диффузии и среднего времени жизни активного центра, получем приближенную формулу для вычисления длины цепи:

$$\nu = \nu_s \left\{1 - 0{,}1 \frac{g}{D} d^2 + 0{,}01 \left(\frac{gd^2}{D}\right)^2\right\}, \tag{5}$$

которой ν_s является уже длиной цепи, обрывающейся только на стенх, зависящей от геометрической формы сосуда, а также диаметра сосуда давления реагента квадратично или линейно, смотря по тому, зарожются цепи гомогенно или гетерогенно. Следовательно, длина цепи, обвающейся на стенках и в объеме, выражается через длину цепи, обрыющейся только на стенках, и корректирующий множитель, связанный лько с обрывом цепей в объеме.

Согласно формуле (5) очевидно, что уменьшение длины цепи при одинаывых диаметрах в шаровом реакторе будет больше, так как первый соожитель формулы будет меньше в два раза, чем для цилиндрического актора.

Для примененных нами реакторов первый сомножитель формулы (5) дет практически одинаковым, так как отношение диаметров равно приизительно двум, но второй сомножитель для шарового реактора будет много меньше (влияние члена 0,1 gd^2/D, который вычитается), что и условит уменьшение длины цепи, а следовательно, и скорости реакций число раз, приблизительно равное

$$m \approx \frac{1 - 0{,}1 \frac{g}{D} d_{\text{ц}}^2}{1 - 0{,}1 \frac{g}{D} d_{\text{ш}}^2} = \frac{1 - 1{,}6 \frac{g}{D}}{1 - 8{,}1 \frac{g}{D}}. \tag{6}$$

Согласно данным наших опытов (принимая во внимание, что объемы акторов практически одинаковы), $m = 1{,}5 - 3$. Таким образом отноение g/D по опытным данным получается лежащим в пределах 0,022—088 $см^{-2}$. Вычисляя коэффициент диффузии атомов H (или радикалов H_3) по известным формулам кинетической теории, получим фактор обыва цепей g, изменяющийся в пределах 0,063—0,25 $сек.^{-1}$

Другая серия опытов по крекингу этана и пропана была поставлена цилиндрическом реакторе, набитом кварцевыми трубочками наполовину полностью, в тех же условиях. Данные этих опытов помещены в табл. 3, и 5. Опыты по крекингу этана при 600° и 40 *мм* рт. ст. сопровождались роматермографическим анализом продуктов распада этана в пустом и абитом цилиндрическом реакторе, результаты которого приведены табл. 5.

При условии гомогенного зарождения цепей следовало ожидать, что увеличением степени набивки будет наблюдаться только тормозящее ействие, поскольку стенки могут только захватывать радикалы, но не енерировать их.

В условиях, когда стенки генерируют радикалы, можно наблюдать до становления стационарного состояния не только торможение, но и ускояющую роль стенок, особенно при введении свежей поверхности [3], начале процесса, когда стенки не состарились.

При проведении опытов со свежей набивкой мы наблюдали только торозящее действие ее на распад углеводородов, по сравнению с пустым реакором. Однако после проведения нескольких опытов с одной и той же набивкой мы наблюдали, что тормозящее действие набивки значительно

Таблица 3

Крекинг углеводородов в цилиндрическом реакторе, загруженном трубочками наполовину

Время, мин.	% распада (x)			$k_1 \cdot 10^2$			x/t		
	10 *мм*	20 *мм*	40 *мм*	10 *мм*	20 *мм*	40 *мм*	10 *мм*	20 *мм*	40 *мм* рт. ст.
				Этан (600°)					
1	3,4	7,0	8,0	3,45	7,13	8,28	3,4	7,0	8,0
2	6,9	11,5	13,5	3,45	6,0	7,25	3,45	5,75	6,75
3	9,8	15,25	17,2	3,37	5,45	6,3	3,27	5,08	5,75
4	12,5	18,75	20,5	3,22	5,12	5,75	3,1	4,69	5,12
5	15,3	21,75	23,5	—	4,88	5,35	—	4,35	4,7
6	17,5	24,25	26,0	3,14	4,6	5,0	2,92	4,06	4,33
				Пропан (580°)					
1	7,6	9,7	11,4	7,83	10,1	12,0	7,6	9,7	11,4
2	12,5	15,0	17,0	6,55	8,05	9,2	6,25	7,5	8,5
3	17,0	18,7	21,8	6,13	6,9	8,12	5,7	6,25	7,3
4	20,0	23,0	26,0	5,52	6,5	7,48	5,0	5,75	6,5
5	22,5	26,0	29,3	5,07	6,0	6,9	4,5	5,2	5,86
6	25,0	28,7	32,0	4,75	5,6	6,36	4,12	4,8	5,3

Таблица 4

Крекинг углеводородов в цилиндрическом реакторе

Время, мин.	Процент распада		$k_1 \cdot 10^2$		x/t	
	п *	пн *	п	пн	п	пн
			Этан (600°, 40 *мм* рт. ст.)			
1	9,5	5,75	9,9	5,75	9,5	5,75
2	15,25	10,25	8,27	5,3	7,62	5,12
3	19,5	13,25	7,2	4,68	6,5	4,43
4	23,0	15,5	6,5	4,2	5,75	3,75
5	25,2	17,75	5,95	3,9	5,16	3,55
6	28,2	19,75	5,5	3,64	4,7	3,3
			$\beta_п = 0,945$, $\beta_{пн} = 0,852$			
			Пропан (580°, 40 *мм* рт. ст.)			
1	—	10,5	—	10,8	—	10,5
1,5	17,25	—	12,5	—	11,5	—
2	—	16	—	8,62	—	8,0
3	25,0	19,75	9,5	7,3	8,35	6,6
4	—	23,5	—	6,66	—	5,75
5	32,0	26,8	7,7	6,08	6,4	5,36
6	34,2	29,2	6,6	5,75	5,7	4,87
			$\beta_п = 0,932$, $\beta_{пн} = 0,912$			

* п — пустой реактор; пн — полностью набитый.

уменьшается. Набивка как бы стареет в отношении обрыва цепей. Этот э- фект, по-видимому, обусловлен хемосорбцией некоторых радикалов (в ч- стности H), которые не удаляются в процессе откачки между опытами, успевая рекомбинироваться и десорбироваться в виде молекул.

С увеличением числа опытов устанавливается хорошая воспроизвод- мость, это касается как опытов с набивкой, так и без нее.

Данные, помещенные в табл. 3 и 4, относятся к состояниям реакто- и набивки, когда установилась хорошая воспроизводимость. Как видн-

величение степени набивки заметно снижает скорость крекинга этана и пропана. Таким образом, несмотря на зарождение радикалов на стенках, тормозящее влияние стенок на цепной процесс преобладает. При этом действие стенок аналогично действию тормозящих продуктов или ингибитора. Развивая поверхность стенок внутри реактора, сокращая расстояние между стенками путем введения трубочек, мы как бы разбиваем реактор на множество более узких цилиндрических сосудов с меньшими диаметрами, и приблизительно пропорционально уменьшению общего диаметра снижается длина цепи, а вместе с ней и скорость.

В табл. 3 и 4 помещены значения мономолекулярных констант скорости распада этана и пропана, вычисленные для различной глубины разложения, и соответствующие им значения приведенной глубины разложения x/t.

Таблица 5

Хроматографический анализ продуктов распада этана для цилиндрического реактора (600° $p_0 = 40$ *мм* рт. ст.)

	H_2, %	CH_4, %	C_2H_4, %	C_2H_6, %	ν
Без набивки	26,4	1,1	26,6	45,8	24
С набивкой	21,3	1,4	20,8	56,4	15

Как видно из табл. 3, коэффициент торможения β для этана возрастает с увеличением давления в соответствии с прежними результатами [7] и в набитом реакторе уменьшается на 0,1, т. е. на 10% от значения в пустом реакторе (при ошибке определения ± 0,01).

Из табл. 4 видно, что β в случае пропана не зависит от давления, как это находилось ранее [8], и незначительно уменьшается в набитом реакторе (на 0,02), но все же уменьшается. Эти результаты можно считать экспериментальной проверкой гипотезы о гомогенном обрыве цепей на молекулах продуктов или ингибиторах.

Результаты объемного хроматермографического анализа продуктов крекинга этана в реакторе без набивки и с набивкой (табл. 5) отчетливо показывают, что набивка угнетает процесс дегидрогенизации этана и снижает длину цепи почти в два раза. Выход метана служит индикатором длины цепи, которая в первом приближении определяется отношением $(H_2)/(CH_4)$.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение скорости распада этана и пропана в цилиндрическом и шаровом реакторах при различных давлениях.
2. Показано, что скорость распада линейно изменяется с изменением диаметра сосуда, что доказывает гетерогенный характер зарождения цепей.
3. Показано, что скорость крекинга углеводорода в шаровом реакторе меньше, чем в цилиндрическом, и дано объяснение этому, с точки зрения общей теории цепей.
4. На основании экспериментальных данных вычислен коэффициент обрыва цепей в объеме.
5. Изучено влияние фактора набивки на крекинг этана и пропана.
6. Показано, что увеличение свежей набивки резко снижает скорость распада углеводородов, что доказывает угнетающий эффект увеличения поверхности стенок, а следовательно, цепной характер крекинга.
7. Показано, что по мере проведения неоднократных крекингов с той же набивкой последняя утрачивает свойства обрывать цепи, т. е. стареет,

что, по-видимому, обусловлено прочным хемосорбционным захватом стенками активных центров с последующей их отдачей.

8. Показано, что коэффициент торможения β в уравнении (1) зависит от гетерогенного фактора S/V (степени набивки), уменьшаясь с увеличением набивки, что доказывает гомогенный характер самоторможения продуктами и действия ингибиторов.

9. Подтверждены полученные нами ранее результаты о том, что β для этана зависит от давления, а для пропана — не зависит.

Саратовский государственный университет

Поступила
22.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. В. Фрост, Докл. АН СССР, 3, 510, 1934.
2. А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, 28, 1882, 1954. Уч. зап. СГУ, 56, в. физич., 51—100, 1957.
3. В. А. Полторак, Кандидатская диссертация, МГУ, 1953.
4. А. Д. Степухович, Ж. общ. химии, 15, 341, 1945.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Л., 1934.
6. А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан, Ж. физ. химии, 30, 928, 1956.
7. А. И. Динцес, Д. А. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 7, 1754, 1937.
8. А. Д. Степухович, И. Л. Князева, Н. И. Жалейко, Уч. зап. СГУ, в. химич., 21, 3, 1949.

THE INFLUENCE OF THE HETEROGENEITY FACTOR ON THE KINETICS AND MECHANISM OF CRACKING OF ETHANE AND PROPANE

***A. D. Stepukhovich* and *Yu. P. Naumov* (*Saratov*)**

Summary

The results of experiments concerning the influence of reactor filling or heterogeneity factor increase on the rate of cracking of ethane or propane showed that fresh filling retards the cracking of the hydrocarbons, acting similarly to inhibitory products. The rate of hydrocarbon decomposition, however, calculated on a unit volume basis increases not as the square but as the linear value of the vessel diameter, which is associated with the heterogeneous initiation of chains. The inhibiting coefficient β decreases with increase in the factor of heterogeneity (S/V), i. e. with increase in the filler. According to the theory for the β coefficient developed by A. D. Stepukhovich this may be explained by assuming the effect of inhibiting products or inhibitors on the cracking to be of a homogeneous character. It has been shown that the inhibiting effect of the filler diminishes in the course of the cracking process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ — ЦИНК

В. Н. Еременко

Термодинамические свойства системы алюминий — цинк почти не зучены. Шнайдер и Штолл [1] измеряли парциальное давление паров инка методом «точки росы» в интервале 650—800°. Было исследовано емь сплавов, причем в интервале 50—100 ат. % Zn исследован всего один плав (70% Zn), что совершенно недостаточно. Результаты измерений были спользованы для вычисления активностей и коэффициентов активности инка при 650 и 800°. Термодинамические свойства алюминия не опредеялись. Авторы сделали заключение, что растворы цинка с алюминием лизки к регулярным по терминологии Гильдебрандта. Вычисленные температуры испарения цинка из кривых зависимости упругости пара от температуры при различных составах сплава оказались постоянными, не зависящими от содержания алюминия в растворе.

В настоящей работе было выполнено более подробное изучение термодиамических свойств компонентов в жидких растворах алюминия с цинком.

В качестве метода исследования был выбран метод измерения электровижущих сил концентрационных цепей вида

$$Me_1 \,|\, Me_2^{n+} \,|\, \text{раствор } Me_2 \text{ в } Me_1.$$

В нашем случае потенциалопределяющими являются ионы алюминия l^{3+}, так как алюминий стоит перед цинком в ряду напряжений металлов расплавленной смеси KCl + NaCl [2].

При выполнении определенных условий [3] и использовании в качетве одного электрода чистого менее благородного компонента сплава, роцесс, обеспечивающий работу гальванической цепи, будет состоять переносе менее благородного металла из чистого состояния ($a_0 = 1$) в расвор с данной активностью его (a_1). При обратимом протекании процесса . д. с. цепи определяется уравнением:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln a_1.$$

Таким образом измеренная электродвижущая сила однозначно опрееляет активность одного (менее благородного) компонента сплава.

Экспериментальная часть

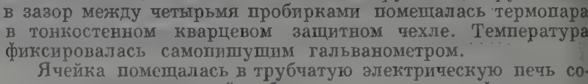
Для приготовления сплавов были использованы: алюминий высокой чистоты, соержащий менее 0,01% примесей, и цинк квалификации «ч.д.а.». Сплавы готовились плавлением навесок металлов под расплавленной смесью хлоридов калия и натрия втектического состава. При сплавлении металл тщательно перемешивался для равомерного распределения компонентов, одновременно с этим удалялись окисные ленки, всегда имеющиеся на металле.

В качестве электролита применялась смесь хлоридов калия и натрия эвтектического остава, в которую вводился безводный хлористый алюминий в количестве 1—2%. ак как хлористый алюминий сильно летуч, то мы специально поставленным опытом бедились, что за время опыта (~ 15 час.) в электролите сохраняется достаточное оличество $AlCl_3$, необходимое для поддержания устойчивого потенциала.

В качестве сосуда для электролитической ячейки использовалась кварцевая пробирка диаметром 40 *мм* и длиной около 300 *мм*, в верхней части которой имелся от-

росток для ввода электролита (рис. 1). Внутрь этого сосуда помещались четыре кварцевые пробирки диаметром около 12 *мм* и длиной 25—30 *мм*, в двух из которых находился чистый алюминий и в двух — исследуемые сплавы.

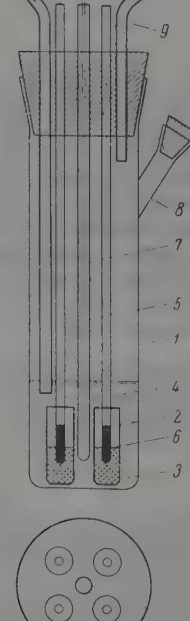
Токоотводами служили вольфрамовые проволоки, защищенные фарфоровыми трубками; зазор между вольфрамом и фарфором уплотнялся огнеупорной глиной, перед использованием место уплотнения прокаливалось в атмосфере водорода. Свободным оставался только небольшой отрезок проволоки длиною 3—4 *мм*, который помещался в расплавленный металл. Второй конец вольфрамовой проволоки выводился из ячейки и через переключатель подключался к потенциометру. По центру ячейки



в зазор между четырьмя пробирками помещалась термопара в тонкостенном кварцевом защитном чехле. Температура фиксировалась самопишущим гальванометром.

Ячейка помещалась в трубчатую электрическую печь сопротивления, в которой лабораторным автотрансформатором обеспечивалось очень медленное и плавное изменение температуры. Для выравнивания температуры в печном пространстве находился толстостенный стакан из никеля, внутрь которого и помещалась ячейка. Для устранения конвекционных токов нижнее и верхнее отверстия печи были тщательно уплотнены. При измерениях температура длительное время могла поддерживаться постоянной в пределах 3°.

Опыт осуществлялся следующим образом: заранее приготовленные сплавы помещались в малые пробирки, и последние вводились в ячейку. Вольфрамовые токопроводы



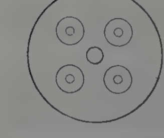


Рис. 1. Электролитическая ячейка для измерений э. д. с. цепи $Al_{ж} | KCl + NaCl + AlCl_3 | Al(Zn)_{ж}$: *1* — кварцевый сосуд диаметром 40 *мм*; *2* — кварцевые пробирки диаметром 12 *мм*; *3* — металл; *4* — электролит; *5* — вольфрамовая проволока защищена фарфоровой трубкой; *6* — уплотнение из огнеупорной глины; *7* — термопара; *8* — патрубок для введения электролита; *9* — трубки для ввода и выхода аргона

тщательно центрировались по отношению пробирок, после чего ячейка помещалась в печь. Одновременно в ячейку пропускался ток сухого очищенного аргона. Когда сплавы расплавлялись, ток аргона увеличивался, и через боковой отросток в ячейке вводился тем временем приготовленный электролит.

Для измерения э. д. с. пользовались потенциометром ППТВ. В качестве нуль-инструмента применялся зеркальный гальванометр, который между отсчетами замыкался накоротко. Стандартом служил элемент Вестона II класса, электродвижущая сила которого была:

$$E_t = 1{,}0187 — 0{,}00004\,(t — 20°)\ \text{абсолютного вольта}.$$

После расплавления и установления равновесия, на что требовалось около 1—1,5 часа, проводилось измерение э. д. с. Затем, не изменяя температуры, давали выдержку 10—15 мин. и вновь производили измерение. Если 2—3 последовательных измерения, проведенные через 10—15 мин., давали одинаковый результат в пределах 0,2—0,3 mV, то повышали температуру на 25—35° и после необходимой выдержки вновь проводили измерения.

Измерения были проведены в интервале от 670 до 850°.

Так как в ячейке всегда имелось два электрода сравнения, то измерения дублировались.

Для большинства сплавов были поставлены повторные опыты. Воспроизводимость результатов была хорошей при содержании цинка в сплавах до 50 ат.%. При содержании в сплаве свыше 70 ат.% цинка воспроизводимость была меньшей, и расхождения достигали 0,4—0,6 mV.

Все сплавы после опыта анализировались, и при вычислениях термодинамических свойств составы сплавов брались по анализу, а не по шихтовке.

Результаты измерений и вычисление термодинамических величин. Были измерены электродвижущие силы девяти ячеек при атомной доле цинка от 0,1421 до 0,9528 и в интервале температур 670—850°. Полученные результаты представлены на рис. 2, где для каждой ячейки дана зависимость э. д. с. от температуры. При всех составах, включая $N_{Zn} = 0,7071$, э. д. с. растет с температурой линейно. При атомной доле цинка в сплаве 0,8198 и 0,9528 вначале, при температурах 670—720° э. д. с. растет не линейно, однако при более высоких температурах и для этих ячеек устанавливается линейный ход э. д. с. с температурой. Наклон прямых увеличивается при увеличении содержания цинка в сплаве.

Чтобы исключить при дальнейших вычислениях влияние ошибок отдельных измерений, по прямым, выполненным в большом масштабе, были отсчитаны сглаженные значения э. д. с. при 960 и 1120° К. Эти сглаженные значения э. д. с. и температурные коэффициенты э. д. с., вычисленные как отношения разности э. д. с. при 1120 и 960° К к разности температур, приведены в табл. 1.

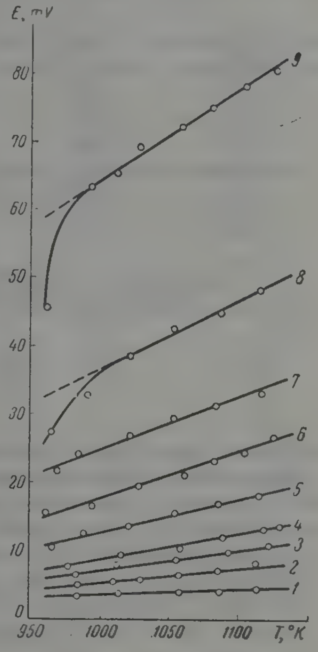


Рис. 2. Электродвижущие силы концентрационных цепей $Al_{ж} | Al^{3+}$ в расплаве $KCl + NaCl$ | $(Al, Zn)_{ж}$: 1 — 0,1421; 2 — 0,2192; 3 — 0,2863; 4 — 0,3516; 5 — 0,4893; 6 — 0,6037; 7 — 0,7071; 8 — 0,8198 и 9 — 0,9528 N_{Zn}

Данные табл. 1 были использованы для вычисления активности a_{Al}, коэффициента активности γ_{Al} и относительного парционального молярного теплосодержания алюминия $\bar{L}_{Al}$ в сплавах по уравнениям:

$$\lg a_{Al} = -\frac{nFE}{2,303\,RT}; \quad \gamma_{Al} = \frac{a_{Al}}{N_{Al}};$$

$$\bar{L}_{Al} = nFE + nFT\,\frac{dE}{dT}.$$

Таблица 1

Электродвижущие силы концентрационных ячеек Al | Al³⁺ в расплаве KCl + NaCl | (Al, Zn) (ж)

Содержание цинка по анализу, вес.%	Атомная доля		$E \cdot 10^3$, V (сглаженные значения)		$\frac{dE}{dT} \cdot 10^6 \frac{V}{град}$
	цинка	алюминия	960° K	1120° K	
28,1	0,1421	0,8579	3,8	4,8	6,25
20,5	0,2192	0,7808	5,4	7,9	15,63
49,3	0,2863	0,7137	6,5	10,6	25,63
56,8	0,3516	0,6484	7,2	13,1	36,88
69,9	0,4893	0,5107	10,6	18,6	50,00
78,7	0,6037	0,3963	15,3	25,8	65,63
85,4	0,7071	0,2929	21,8	34,2	77,50
91,7	0,8198	0,1802	32,4	46,7	91,38
98,0	0,9528	0,0472	59,1	80,5	133,75

Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические свойства алюминия в жидких сплавах алюминия с цинком

N_{Al}	a_{Al}		γ_{Al}		$\overline{L}_{Al}$, *кал/г-ат*
	960° K	1120° K	960° K	1120° K	
0,8579	0,8713	0,8614	1,016	1,004	152
0,7808	0,8222	0,7823	1,053	1,002	665
0,7137	0,7900	0,7193	1,107	1,005	1253
0,6484	0,7702	0,6655	1,188	1,026	1952
0,5107	0,6808	0,5610	1,333	1,098	2589
0,3963	0,5742	0,4485	1,449	1,132	3302
0,2929	0,4536	0,3454	1,549	1,179	3641
0,1802	0,3088	0,2342	1,714	1,300	3830
0,0472	0,1173	0,0819	2,485	1,735	4797

Для вычисления коэффициента активности цинка в сплавах использовалось парциальное молярное условие в виде:

$$\ln \frac{a_{Zn}}{N_{Zn}} = -\int_{0}^{N_{Zn}} \frac{N_{Al}}{N_{Zn}} \, d \ln \frac{a_{Al}}{N_{Al}} .$$

Значение интеграла, стоящего в правой части уравнения, определялось графическим интегрированием. Значения, полученные при интегрировании, отвечают бесконечно разбавленному раствору цинка как стандартному состоянию. Для единообразия за стандартное состояние цинка выбрано его чистое жидкое состояние. Оба стандартных состояния приводятся в соответствие постоянным фактором.

В табл. 3 приведены значения γ_{Zn} и a_{Zn}, вычисленные по отношению к чистому цинку как стандартному состоянию.

Таблица 3

Коэффициенты активности γ_{Zn} и активности цинка a_{Zn} в жидких сплавах цинка с алюминием

N_{Zn}	γ_{Zn}		a_{Zn}	
	960° K	1120° K	960° K	1120° K
0	(2,88)	(1,35)	0,000	0,000
0,1	2,663	1,336	0,2663	0,1336
0,2	2,417	1,324	0,4834	0,2648
0,3	2,141	1,317	0,6423	0,3951
0,4	1,860	1,289	0,7480	0,5156
0,5	1,637	1,242	0,8185	0,6210
0,6	1,467	1,196	0,8802	0,7176
0,7	1,334	1,156	0,9338	0,8092
0,8	1,225	1,116	0,9800	0,8928
0,9	1,118	1,068	1,0062	0,9612
1,0	1,000	1,000	1,0000	1,0000

Для вычисления относительного парциального молярного теплосодержания цинка в сплавах использовалось парциальное молярное услови[е]

$$\overline{L}_{Zn} = -\int_{0}^{N_{Zn}} \frac{N_{Al}}{N_{Zn}} \, d \ln \overline{L}_{Al},$$

для чего было выполнено графическое интегрирование кривых $N_{Al}/N_{Zn} = \varphi(\bar{L}_{Al})$.

Такое интегрирование дает значение относительного парциального молярного теплосодержания цинка в растворе относительно предельно разбавленного раствора как стандартного состояния $(\bar{L}'_{Zn})$. Для перехода к значениям, отнесенным к принятому стандартному состоянию $(\bar{L}_{Zn})$, все значения, полученные при расчете, следует уменьшить на величину $\bar{L}'_{Zn}$ при $N_{Zn} = 1$.

Вычисленные значения парциальных молярных теплосодержаний цинка приведены в табл. 4. В той же таблице приведены величины теплот смешения Q, вычисленные по уравнению:

Таблица 4

Парциальные молярные теплосодержания компонентов и теплоты образования жидких растворов алюминия с цинком

N_{Al}	N_{Zn}	$\bar{L}_{Al}$, кал/г-ат	$\bar{L}'_{Zn}$, кал/г-ат	$\bar{L}_{Zn}$, кал/г-ат	Q, кал/г-ат
1,0	0,0	0	0	8170	0
0,9	0,1	80	— 120	8050	— 877
0,8	0,2	400	— 870	7300	—1780
0,7	0,3	1400	—2180	5990	—2777
0,6	0,4	2300	—3720	4450	—3160
0,5	0,5	2900	—5020	3150	—3025
0,4	0,6	3300	—6050	2120	—2595
0,3	0,7	3600	—6525	1645	—2232
0,2	0,8	3800	—7190	980	—1544
0,1	0,9	3950	—7730	440	— 791
0,0	1,0	(4040)	—8170	0	0

$$-Q = \Delta H = N_{Al}\bar{L}_{Al} + N_{Zn}\bar{L}_{Zn}.$$

В табл. 5 приведены относительные парциальные молярные энтропии, вычисленные по уравнению:

$$\Delta S_{Al} = \bar{S}_{Al} - \bar{S}^0_{Al} = nF\frac{dE}{dT},$$

и для сравнения идеальные энтропии растворения, вычисленные по

$$\Delta S_{Al} = -R\ln N_{Al}.$$

Таблица 5

Идеальная $(-R \ln N_{Al})$ и действительная парциальная молярная энтропия алюминия в жидких растворах алюминия с цинком

N_{Al}	$\bar{S}_{Al}$, э. ед.	$-R \ln N_{Al}$, э. ед.	N_{Al}	$\bar{S}_{Al}$, э. ед.	$-R \ln N_{Al}$, э. ед.
0,8579	0,433	0,305	0,3963	4,54	1,84
0,7808	1,08	0,49	0,2929	5,36	2,44
0,7137	1,77	0,67	0,1802	6,33	3,41
0,6484	2,55	0,86	0,0475	9,26	6,07
0,5107	3,46	1,34			

Обсуждение результатов

Представленный на рис. 3 ход изменения активности с изменением состава показывает наличие в системе положительных отклонений от закона Рауля для обоих компонентов при всех концентрациях. Уклонения от идеального поведения сильно уменьшаются с ростом температуры, и коэффициенты активности приближаются к единице.

На том же рисунке для сравнения нанесены активности цинка по измерениям Шнейдера и Штолла [1]. Сравнение показывает, что удовлетворительное согласие наших данных с [1] наблюдается только при малых (до 15 ат.%) содержаниях цинка и при температуре 960° К. При высоких температурах и при больших содержаниях цинка согласия нет.

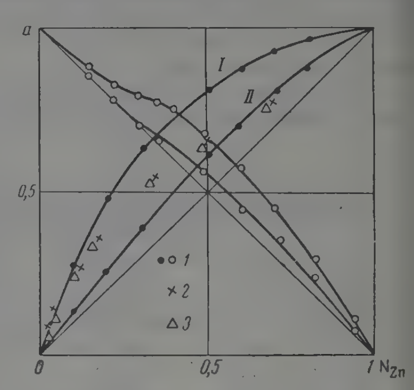


Рис. 3. Изотермы активности компонентов в жидких растворах алюминия с цинком: 1 — наши измерения; 2 — по [1] при 923° К; 3 — по [1] при 1073° К; I — 960° К; II — 1120° К

При рассмотрении кривых на рис. 3 обращает на себя внимание то обстоятельство, что разбавленные растворы на основе алюминия очень близки к идеальным, в то время как растворы на основе цинка уже при малых концентрациях алюминия показывают значительные отклонения от идеального состояния. Область применимости закона Рауля в растворах на основе цинка исчезающе мала, вследствие чего на изотерме активности цинка нет обычно наблюдающихся точек перегиба. Такой ход изотерм активности алюминия и цинка согласуется с диаграммой состояния системы Al — Zn (рис. 4).

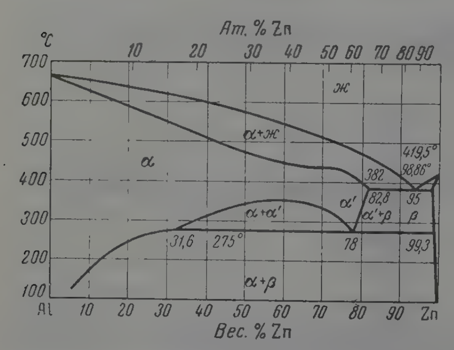


Рис. 4. Диаграмма состояния системы алюминий — цинк [4]; 419,5° соответствует концу линии ликвадуса; 98,86°—тройной точке на линии солидуса, β-фаза примыкает к оси ординат

Изменение парциальных молярных теплосодержаний компонентов при изменении состава показано на рис. 5. Температура не изменяет $\bar{L}_{Al}$ и $\bar{L}_{Zn}$ в изученном интервале температур при неизменном составе раствора. Это вытекает из линейного хода э. д. с. с температурой. Этого факта достаточно для того, чтобы сделать заключение, что при неизменном составе раствора сохраняется постоянная разность теплоемкости компонента в растворе и в чистом жидком состоянии при всех температурах, т. е. теплоемкость компонента в чистом жидком состоянии и его парциальная мо-

ковыми уравнениями, различающимися только величиной свободного ена.

Изображенные на графике (рис. 6) теплоты смешения свидетельствуют, о растворы образуются со значительным поглощением тепла. Наиболь-ее поглощение тепла (3150 *кал/г-ат*) наблюдается при образовании рас-ора с 40 ат.% цинка.

Сопоставление значений парциальных молярных антропий алюминия, иведенных в табл. 5, с идеальными энтропиями смешения ($-R \ln N_{Al}$) казывает, что при всех составах действительные значения значительно

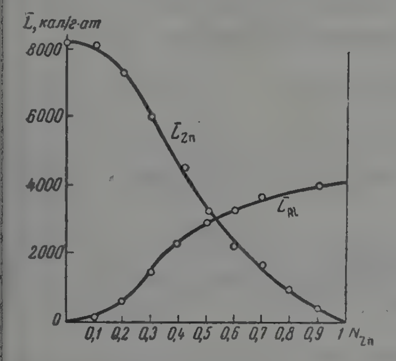


Рис. 5. Парциальные молярные теплосодержания компонентов в жидких растворах алюминия с цинком

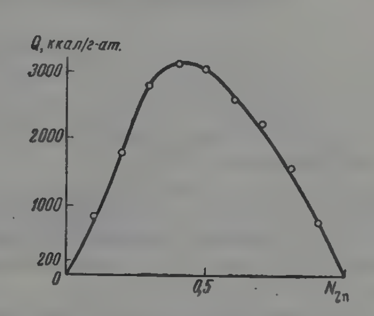


Рис. 6. Теплоты смешения алюминия с цинком в жидком состоянии

ше идеальных. Это указывает на то, что при растворении алюминия цинке происходит изменение молекулярного состояния алюминия, со-овождающееся увеличением числа частиц, т. е. растворение сопро-ждается диссоциацией атомных комплексов, которые находятся в чи-ом расплавленном алюминии.

Выводы

1. Измерены электродвижущие силы и температурные коэффициенты д. с. концентрационных цепей:

$Al_ж/Al^{3+}$ в расплаве $KCl + NaCl/(Al, Zn)_ж$ во всем ряду концентра-ий растворов алюминия в цинке и в интервале 670—850°.

2. Вычислены активности, коэффициенты активности, относительные рциальные молярные теплосодержания обоих компонентов и парциаль-ая молярная энтропия алюминия в жидких растворах алюминия с цин-м.

3. В системе имеют место положительные уклонения от закона Рауля, щественно уменьшающиеся с ростом температуры.

4. Показано, что разность теплоемкости компонентов в чистом жидком стоянии и парциальной молярной теплоемкости в растворе зависит лько от состава, но не от температуры.

5. Вычислены теплоты смешения при образовании жидких растворов юминия с цинком. Теплоты смешения отрицательны и не зависят от мпературы.

6. Найдено, что парциальная молярная энтропия алюминия в растворе ачительно превосходит идеальную энтропию растворения при всех со-авах; это дает основание для заключения, что при растворении происхо-ит диссоциация комплексов, присутствующих в чистом жидком алюми-ии.

Киевский государственный университет
им. Т. Г Шевченко

Поступила
22.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Schneider u. E. K. Stoll, Z. Elektrochem., 47 (7), 527, 1941.
2. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, 1957, стр. 184.
3. К. Вагнер. Термодинамика растворов, Металлургиздат, Москва, 1957, стр. 108
4. Metals Handbook, The American Soc. for Metals, 1948, p. 1167.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE COMPONENTS OF LIQUID METALLIC SOLUTIONS OF THE SYSTEM ALUMINUM—ZINC

N. V. Eremenko *(Kiev)*

Summary

Measurements have been made of the emf and its temperature coefficien for the concentration cells:

Al_{liq}/Al^{3+} in the melt KCl + NaCl/$(Al, Zn)_{liq}$ over the temperature range 670—850° C and over the entire series of concentrations.

The thermodynamic properties of aluminum and zinc on liquid solutions of the sys tem aluminum—zinc and the heats of mixing on the formation of the liquid Al—Zn solu tions have been calculated.

A discussion has been made of the deviation from the ideal behavior observed i liquid aluminum/zinc solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ ТРИЭТИЛАМИНА В ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ

В. П. Скрипов и В. М. Костин

В. К. Семенченко [1] дал обобщение теории критических явлений на более широкий класс фазовых переходов и предсказал существование максимума теплоемкости расслаивающихся растворов при концентрациях, близких к критической. Это послужило толчком к проведению экспериментальных работ [2—5] и вызвало дискуссию по ряду теоретических вопросов [6, 7]

Мы предприняли новые измерения теплоемкости растворов триэтиламин — вода и изучили изотопный эффект, связанный с заменой воды естественного состава на тяжелую воду.

Экспериментальная часть

Калориметрическая установка. Измерения теплоемкости проводились методом периодического ввода тепла в адиабатическом калориметре, конструкция которого представлена на рис. 1. Исследуемый раствор размешивался благодаря поворотам калориметра *4* на 180° вокруг горизонтальной оси с периодом 1,2 *сек* Емкость калориметра около 50 *мл*. Корпус изготовлен из латуни, все детали калориметра никелированы. Нагреватель *3* с сопротивлением 32 Ω намотан на слюдяную пластинку и смонтирован на текстолитовой стойке *2*. В нижней крышке калориметра сделан карман для нагревателя. Измерения подъемов температуры производились термистором ($R_{20} = 110\ \Omega$). Термистор *8* смонтирован на второй текстолитовой стойке *9* и вставляется в карман верхней крышки. Наполнение калориметра осуществлялось при помощи медицинского шприца через сосок в крышке калориметра. Сосок имеет наружную резьбу и закрывается колпачком со свинцовой прокладкой.

Для улучшения размешивания раствора служат два легких стеклянных шарика и стеклянный ролик, находящиеся по разные стороны от нагревателя: при поворотах заполненного калориметра шарики и ролик движутся в противоположных направлениях. Их работа проверялась на прозрачной модели калориметра и оказалась эффективной.

Крепление калориметра в кожухе *1* осуществляется благодаря текстолитовым стойкам *2*, *9* и втулке *10*. Корпус *1* и крышка *7* кожуха стягиваются болтами, герметичность соединения создается свинцовой прокладкой. Для контроля за разностью температур между калориметром и кожухом служит дифференциальная термобатарея из шести пар медь—константан. Холодные спаи приклеены к внутренней боковой поверхности кожуха, а горячие спаи крепятся на корпусе калориметра по окружности при помощи резинового кольца. Тонкий слой клея БФ-2 дает хорошую электрическую изоляцию. Калориметр имеет внешнюю термостатную оболочку, которая после сборки установки заполняется трансформаторным маслом (16 *л*). Кожух устанавливается внутри оболочки при помощи боковой планки и малой полуоси *6*. Большая полуось *5*, проходящая через сальник в планке, служит для вывода проводов из калориметра и для передачи поворотно-колебательного движения от специального механизма. Оболочка имеет верхнюю сьемную крышку, на которой смонтированы пропеллерная мешалка и змеевик холодильника. Открытый электрический нагреватель питается от автотрансформатора и расположен по окружности в нижней части оболочки. Оболочка ставится в ящик с теплоизоляцией.

Сопротивление термистора измерялось мостовой схемой с гальванометром М-21, подводящие провода включались в разные плечи моста. При силе тока, питающего мост, в 2 mA, температурная чувствительность схемы в интервале 12÷20° составляла $\cdot 10^{-4\circ}$ на 1 *мм* шкалы гальванометра. Градуировка термистора производилась по стандартному платиновому термометру сопротивления. Термистор использовался для определения подъемов температуры, а среднее значение температуры опыта оценивалось по ртутному термометру с ценой деления 0,1°, вставленному в оболочку.

Батарея дифференциальных термопар включалась через многопозиционный переключатель на гальванометр М-25 с внешним критическим сопротивлением 11 Ω.

Температурная чувствительность схемы $2{,}4 \cdot 10^{-3}$° на 1 *мм* шкалы. Температура оболочки поддерживалась равной температуре калориметра с колебаниями ± 0,012° при вводе тепла в калориметр и ± 0,003° при установлении равновесия. Мощность электрического тока, вводимого в калориметр, измерялась компенсационным методом при помощи потенционметра ППТВ. Для питания нагревателя служила батарея кислотных аккумуляторов емкостью 290 *а-час* при силе рабочего тока порядка 100 mA. Подъем температуры в отдельной ступени калориметрического опыта менялся от 0,16° до 0,04°.

Тепловое значение калориметра c_0 определялось из опытов с водой. Для комнатных температур $c_0 = (8{,}8 \pm 0{,}4)$ *кал/град*. Оценка этой величины по теплоемкостям материалов, из которых сделан калориметр, дает значение 8,7 *кал/град*, почти совпадающее с приведенным выше, что указывает на отсутствие заметного теплообмена между калориметром и оболочкой в ходе опыта. Объем паровой фазы в заполненном калориметре не превышал 2—3 *см*³, что составляет 4—6% полезного объема калориметра.

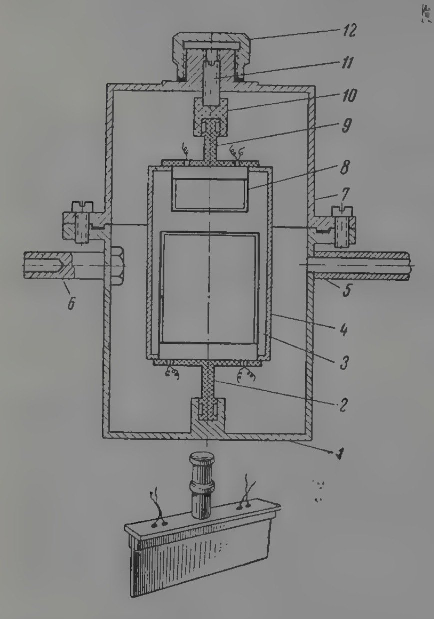


Рис. 1. Разрез кожуха с калориметром, внизу — общий вид термистора, собранного на текстолитовой стойке: *4* — калориметр, *3* — нагреватель, *8* — термистор, *2, 9* — текстолитовые стойки, *10* — текстолитовая втулка, *11* — регулировочный винт, *12* — головка крышки кожуха, *7, 1* — корпус кожуха, *6* — малая полуось, *5* — большая полуось

Относительная погрешность измерения теплоемкости растворов при подъемах температуры в 0,1° составляет 2%.

Использованный для опытов триэтиламин был перегнан на колонке в присутствии кристаллической щелочи NaOH. Вода бралась дистиллированная с удельным сопротивлением $2 \cdot 10^5 \Omega$ *см*. Тяжелая вода содержала 99,7% дейтерия. Растворы готовились весовым методом. Для контроля состава проводилось титрование триэтиламина децинормальным раствором серной кислоты.

Результаты опытов

Исследуемый раствор, охлажденный ниже температуры расслаивания, заливали в калориметр, запирали колпачком и взвешивали. Повторное взвешивание производилось после опытов. Вес наполненного калориметра сохранялся неизменным с точностью до 1—2 *мг*. В ходе всего опыта калориметр совершал поворотно-колебательное движение, и раствор благодаря этому непрерывно размешивался. Механизм размешивания включали за 30—40 мин. до начала измерений. Конечная температура одной ступени опыта служила начальной температурой для следующей ступени. При таком ведении опыта учитывается вклад в теплоемкость всей последовательности состояний системы, что особенно важно в области максимума теплоемкости.

Был измерен температурный ход теплоемкости пяти растворов триэтиламин (I) — тяжелая вода (II) различного состава: 19,3; 25,6; 30,5; 33,0 и 42,0 вес. % I. Для растворов I в легкой воде (III) проведены измерения при четырех концентрациях: 20,1; 25,6; 28,8; 31,5 вес. % I. На рис. 2 сопоставлены данные по теплоемкости растворов I—II и I—III с одинаковой молярной концентрацией триэтиламина — 6,76%. Прежде всего бросается в глаза изотопный сдвиг температуры расслаивания (максимума), которая у раствора I—II на 3,8° ниже, чем у соответствующего раствора I—III. Этот эффект был прослежен также визуально по методу Алексеева для широкой области концентраций триэтиламина в растворе. На рис. 2 по оси ординат отложена молярная теплоемкость, вся кривая для

истемы I—II слегка приподнята над кривой системы I—III. Это связано более высоким молекулярным весом D_2O по сравнению с H_2O. Если же ровести сравнение не молярных, а удельных теплоемкостей, то при наожении графиков левые ветви кривых совмещаются, а правая ветвь системы I—II идет несколько ниже, чем у системы I—III.

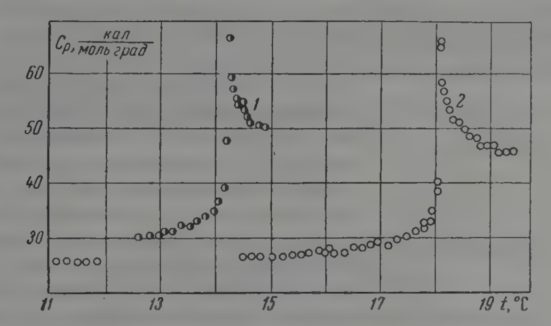


Рис. 2. Теплоемкость растворов: *1* — триэтиламин — тяжелая вода, *2* — триэтиламин — легкая вода с одинаковой молярной концентрацией триэтиламина — 6,76%

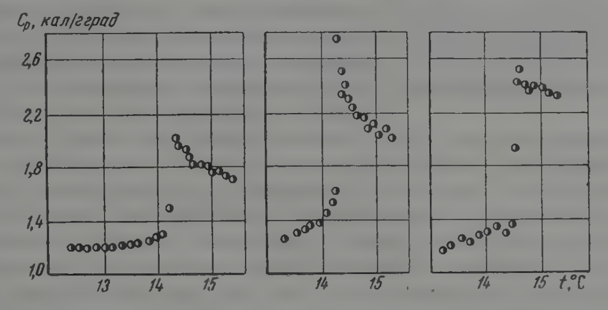


Рис. 3. Теплоемкость растворов триэтиламин — тяжелая вода при различной концентрации триэтиламина (слева направо): 19,3; 30,5 и 42,0 вес.%

Из рис. 3 можно видеть, как влияет концентрация раствора I—II на ход теплоемкости вблизи расслаивания. Хотя теплоемкость для гетерогенных состояний (правая ветвь) повышается с ростом концентрации триэтиламина в исследованном интервале его концентраций (19—42 вес.%), но максимальное значение теплоемкости приходится не на концентрацию 42%, а на концентрацию 30,5%, которая лежит ближе к критической. Рис. 4 дает представление об изменении максимальных значений удельной теплоемкости в зависимости от концентрации раствора. Кружками нанесены данные для системы I—II, а треугольниками — для системы I—III.

Обсуждение результатов

Рассмотрим для определенности кривую *2* (рис. 2). Ее правая ветвь соответствует гетерогенным состояниям системы. Температурный ход этой ветви обусловлен тепловым эффектом q', сопровождающим перераспределение компонент раствора между жидкими фазами при изменении температуры. Мерой теплового эффекта может служить площадь, ограниченная сверху экспериментальной кривой, а снизу — линией, соответствующей

аддитивным значениям теплоемкости обеих фаз. За такую линию допустимо принять продолжение горизонтального участка левой ветви кривой. Соответствующее графическое интегрирование для интервала температуры в 1°, примыкающего к точке максимума кривой, дает $q' = 0,99$ *кал/г*.

Большой интерес представляет рост теплоемкости раствора в однофазной области при подходе к температуре расслаивания (левая ветвь кривой). Этот рост не связан с перераспределением вещества между двумя жидкими макроскопическими фазами. Мы объясняем его, следуя В. К. Семенченко, усиливающимися флуктуациями концентрации, которые приводят систему как бы в состояние скрытого микроскопического расслаивания. Рост флуктуаций концентрации наглядно проявляется в виде критической опалесценции, но он вызывает также изменение тепловых свойств системы. В этом нетрудно убедиться при статистическом рассмотрении вопроса [8]. Подъем теплоемкости со стороны однофазных состояний жидкого раствора отражает внутреннюю подготовку системы к расслаиванию. Флуктуационный процесс, условно названный микроскопическим или скрытым расслаиванием, усиливается с приближением к критической точке, определяемой не только температурой, но и концентрацией. При этом характер изменения теплоемкости теряет признаки скачка и приобретает признаки резкого максимума. Наоборот, с удалением концентрации раствора от критической изменение теплоемкости при переходе через пограничную кривую растворимости все более напоминает скачок. Рассматриваемая кривая 2 рис. 2 относится к первому типу. Оценим для нее тепловой эффект q'' «скрытого расслаивания» так же, как это было сделано при определении q'. Графическое интегрирование дает для интервала в 1°, примыкающего к температуре расслаивания, $q'' = 0,23$ *кал/г*. Величина q'' составляет примерно четвертую часть от величины q', что свидетельствует о большой интенсивности флуктуационного процесса, предшествующего макроскопическому расслаиванию.

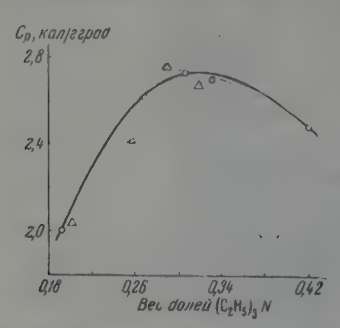


Рис. 4. Изменение максимальных значений теплоемкости в зависимости от концентрации раствора, кружки относятся к растворам с тяжелой водой, а треугольники — к растворам с легкой водой

Выводы

1. В калориметре с размешиванием оригинальной конструкции измерена теплоемкость ряда расслаивающихся растворов триэтиламин (I) — тяжелая вода (II) и триэтиламин — легкая вода (III). Измерения для системы I — II проведены впервые. Обнаружен изотопный сдвиг критической температуры расслаивания при замене D_2O на H_2O, он равен 3,8°. Характер кривой теплоемкости при этой замене сохраняется.

2. Показано, что наибольший подъем теплоемкости при переходе от гомогенных к гетерогенным состояниям раствора приходится на интервал концентраций 27—34 вес.%, внутри которого лежит критическая концентрация.

3. При обсуждении результатов обращено внимание на роль флуктуаций концентрации в растворе, ответственных за подъем теплоемкости со стороны однофазных состояний.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
23.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

В. К. Семенченко. Ж. физ. химии, 21, 1461, 1947.
В. П. Скрипов и В. К. Семенченко. Ж. физ. химии, 29, 174, 1955.
G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. N. Hildebrand. Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 39, 19, 1953.
Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич, Э. В. Матизен, Докл. АН СССР, 100, 736, 1955.
Я. В. Егупов, Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-та, вып. 10, 47, 1956.
И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1088, 1955.
В. К. Семенченко, В сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», Изд-во МОПИ, М., 1956.
В. П. Скрипов. В сб. «Термодинамика и строение растворов», Изд.-во АН СССР, М., стр. 43, 1959.

THE HEAT CAPACITY OF SEPARATING-OUT TRIETHYLAMINE SOLUTIONS IN LIGHT AND HEAVY WATER

V. P. Skripov and ***V. M. Kostin*** *(Sverdlovsk)*

Summary

The heat capacities of a number of separating-out solutions of $(C_2H_5)_3N$ — D_2O nd $(C_2H_5)_3N$ — H_2O have been measured on a rocking calorimeter equipped with ther-nistor and electrical heater. An isotopic shift of the critical solution temperature equal o 3.8° was revealed on substituting D_2O for H_2O, the nature of the heat capacity curve emaining the same. A relation has been observed between fluctuations in the solution oncentration and the growth of heat capacity on approaching the critical point.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИФФУНДИРУЮЩЕГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЕГО

И. А. Багоцкая, Л. Д. Ковба и А. И. Оше

Исследование передачи перенапряжения через стенки железного сосуда. Наши более ранние исследования [1—4] по влиянию диффундирующего водорода на кинетику электрохимического выделения его проводились на железной мембране, зажатой в плоском шлифе между двумя сосудами. Края шлифа смазывались вакуумной смазкой для обеспечения герметичности и избежания электролитического контакта между двумя сторонами мембраны. Такая конструкция прибора позволяла проводить количественные измерения скорости диффузии водорода. Однако непосредственное соприкосновение электрода со смазкой является нежелательным и всегда возникает вопрос, не влияет ли в какой-то степени смазка на наблюдаемые нами явления *. Потому представляло интерес, хотя бы качественно, проверить влияние диффундирующего водорода на η в более чистых условиях.

Для этого был сконструирован прибор, изображенный на рис. 1. Выштампованная из армко-железа чашечка, диаметром 2 *см*, высотой около 1 *см* и толщиной стенок 0,1—0,07 *мм*, на железных ручках приваривалась к платиновому контакту. Внешняя поверхность чашечки служила поляризационной стороной, внутренняя—диффузионной.

После заполнения ячейки *1* газообразным водородом внутрь чашечки из сосудов *2* и *3* передавливался насыщенный водородом раствор $1N$ NaOH. На внутреннюю поверхность чашечки накладывалась катодная поляризация при помощи платинового анода *4*, и систематически во времени измерялся потенциал диффузионной стороны $\varphi_д$ относительно электрода сравнения *5*. Краны *6* и *7* были закрыты. Высота столба жидкости внутри стаканчика была порядка 2—3 *мм*. После того как $\varphi_д$ принимал во времени устойчивое значение, в ячейку *1* из сосуда *8* перекачивался насыщенный водородом раствор $2N$ H_2SO_4**, содержащий следы $Pb(NO_3)_2$ таким образом, что он соприкасался с донышком чашечки, которое подвергалось кратковременной анодной поляризации при помощи вспомогательного электрода *9* через кран *10* с последующей катодной поляризацией током $1 \cdot 10^{-2}$ А***. Через раствор в ячейке *1* все время пропус-

---

* Следует заметить, что соприкосновение электрода со смазкой в наших опытах имело место как во время диффузии водорода, так и без нее, и изменение потенциала электрода происходило только в результате появления диффундирующего водорода на диффузионной стороне. Кроме того, специальными опытами было исследовано влияние используемой нами смазки на η в растворе H_2SO_4. Опыты проводились следующим образом: во времени измерялось η в растворе чистой H_2SO_4 на железном электроде, приваренном к платиновому контакту. Затем в раствор вводилась стеклянная палочка, смазанная смазкой, и продолжалось измерение η. При этом раствор все время перемешивался током водорода. В результате оказалось, что введение в раствор стеклянной палочки, смазанной вакуумной смазкой, не приводит к заметному изменению η.

** В ячейку *1* наливался раствор H_2SO_4, а не HCl с целью снижения возможности образования электролитического контакта между двумя сторонами чашечки.

*** Из ранее опубликованных нами работ [2] известно, что кратковременная анодная поляризация электрода с последующей катодной поляризацией приводит к быстрому началу диффузии водорода. Следы $Pb(NO_3)_2$ также способствуют диффузии водорода.

ался водород. Для прекращения диффузии водорода раствор кислоты, соприкасающийся с внешней поверхностью чашечки, заменялся насыщенным водородом раствором щелочи из сосуда *11*, и прекращалась катодная поляризация. Для повторного вызова диффузии водорода щелочной раствор в ячейке *1* вновь заменялся кислым, и внешняя поверхность активировалась анодной поляризацией с последующим наложением катодной поляризации. Измерять количества диффундирующего водорода в описанном приборе мы не могли, поскольку внутренняя и внешняя поверхности чашечки находились в контакте через газовую фазу. Опыты проводились на неотравленном армко-железе и на железе, отравленном ртутью. Как и в предыдущих работах, железная чашечка, обезжиренная бензолом и кипячением в крепкой щелочи, восстанавливалась

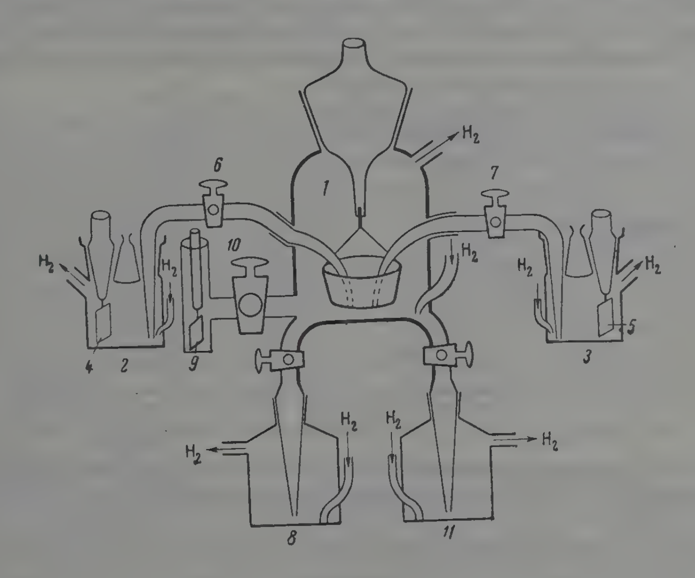


Рис. 1

в водороде при 700° и откачивалась в вакууме при 850°. В опытах с железом, отравленным ртутью, чашечка, приготовленная вышеописанным способом, перед опытом травилась в растворе HCl и катодно поляризовалась током 0,5 А в течение 10 мин. в растворе 5 *N* NaOH, насыщенном HgO. Налет ртути с внешней поверхности чашечки снимался ваткой, смоченной HCl, чашечка тщательно промывалась дважды перегнанной водой и высушивалась.

Результаты измерений на неотравленном железе приведены на рис. 2, а на железе, отравленном ртутью, — на рис. 3. Черными кружками обозначены значения η в отсутствие диффузии водорода, светлыми — при наличии ее. Из рисунков видно, что диффузия водорода на неотравленном железе в исследованном интервале поляризаций сопровождается увеличением потенциала диффузной стороны $\Delta\eta$, причем с ростом катодной поляризации $\Delta\eta$ уменьшается. На железе, отравленном ртутью, диффундирующий водород понижает η тем больше, чем выше катодная поляризация электрода. Разный знак действия диффундирующего водорода на η на чистом и отравленном ртутью железе доказывает, что наблюдаемые эффекты не обусловлены электролитическим контактом между диффузионной и поляризационной сторонами чашечки. Приведенные данные качественно соответствуют результатам, полученным нами на железных мембранах, однако количественно эффекты, наблюдаемые в опытах с чашечкой, несколько меньше, и не так ярко выражено влияние катодной поляризации диффузионной стороны на передачу перенапряжения, особенно на неотравленном железе. Это, по-видимому, связано с малыми потоками диффундирующего водорода из-за низкой катодной поляризации поляризационной

стороны *. Кроме того, измерениям на железной чашечке мешали следы кислорода, который диффундировал к внутренней поверхности из газовой фазы (объем газа в ячейке *1* был велик, около 120 *см*³, а слой электролита в чашечке относительно тонок, 2—3 *мм*). С этим, вероятно, связано то, что в отсутствие катодной поляризации диффузионной стороны, т. е. при стационарном потенциале, наблюдать передачу перенапряжения нам не удавалось.

Определение увеличения скорости электрохимического выделения водорода при постоянном η под влиянием диффундирующего водорода. Количественно ускорение реакции электрохимического выделения водорода под влиянием диффундирующего атомарного водорода изучалось нами ранее [4] по изменению потенциала электрода под влиянием диффундирующего водорода при постоянной катодной поляризации. Было показано, что по мере увеличения катодной поляризации железного электрода, отравленного ртутью, в растворе щелочи сдвиг потенциала в положительную сторону $\Delta\eta$ сначала возрастает при постоянном отношении i'/i_0, затем стремится к предельному значению (i' — скорость диффузии атомарного водорода, i_0 — катодная поляризация электрода). При высоких значениях η, когда $\Delta\eta$ при i'/i = const не зависит от η, $\Delta\eta$ вначале растет с i', а затем приближается к предельному значению. На основании теории А. Н. Фрумкина [5] снижение перенапряжения $\Delta\eta$ под влиянием диффундирующего водорода при высоких поляризациях электрода и малых потоках диффундирующего водорода, когда можно пренебречь обратными реакциями, должно быть равно

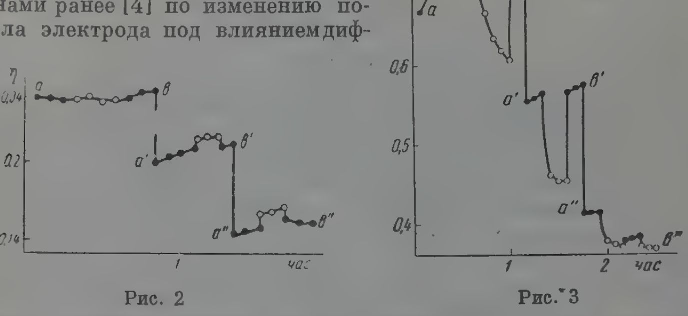


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Влияние диффундирующего водорода на η на неотравленном железе в 1 *N* NaOH при различных катодных поляризациях: ab — $i_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; $a'b'$ — $i_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ А/*см*² и $a''b''$ — $i = 0{,}4 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²

Рис. 3. Влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном ртутью, в 1*N* NaOH при различных катодных поляризациях: ab — $i_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; $a'b'$ — $i_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; $a''b''$ — $i_0 = 0{,}4 \cdot 10^{-6}$ А/*см*²

$$\Delta\eta = b \lg (1 - i'/i).$$

Определенное на опыте значение $\Delta\eta$ оказалось выше теоретического и соответствовало примерно удвоенному потоку диффундирующего водорода. Это соответствует тому, что каждый атом диффундирующего водо-

* Так как в этих опытах диффузионная и поляризационная стороны имели контакт через газовую фазу, то измерения проводились при закрытом кране *10*. Это ограничивало возможность увеличения катодной поляризации электрода, и плотность тока, текущего на внешнюю поверхность чашечки, была меньше, чем в опытах с мембраной.

рда облегчает разряд двух молекул воды. На основании существующих оретических представлений этот экспериментальный факт пока с трум поддается объяснению. Поэтому представляло интерес непосредственно определить увеличение скорости реакции электрохимического выделения водорода Δi под влиянием диффундирующего водорода при постоянном перенапряжении ($\Delta i = i - i_0$, где i_0 — скорость электрохимического выделения водорода в отсутствие диффундирующего водорода и i — ри наличии его) и, кроме того, получить количественные данные на друх электродах, на которых диффундирующий водород также ускоряет еакцию электрохимического выделения его. В качестве такого электрода ами был выбран железный электрод, покрытый гальваническим осадком инка.

Перед нанесением осадков электроды из армко-железа восстанавливались в вододе при 700° и прокаливались в вакууме при 850°. Отравление ртутью производилось, как и ранее [4], катодной поляризацией электрода в растворе $5N$ NaOH + HgO ком 0,01А/$см^2$ в течение 10 мин. Перед нанесением гальванического осадка цинка диффузионную сторону поляризационная сторона мембраны покрывалась слоем рафина, травилась в HCl и на нее наносился гальванический осадок цинка катодной оляризацией током 0,02А/$см^2$ в течение 20 сек., 2, 10 и 40 мин. в гальванической ван, не содержащей поверхностноактивных веществ [6]. После этого парафин механиески снимался, пластинка с поляризационной стороны очищалась соляной кислотой, ромывалась дважды перегнанной водой и высушивалась. Измерения на железе, отавленном ртутью, проводились в 0,5 и $3N$ растворе NaOH, а на гальваническом осад цинка в 0,5 и $4N$ растворе NaOH. Растворы готовились разложением амальгамы атрия в дважды перегнанной воде. Измерения проводились в приборе, описанном анее [3, 4]. При соприкосновении диффузионной стороны мембраны с раствором щеочи на нее накладывалась катодная поляризация током $1\cdot10^{-3}$А/$см^2$, и определялся отенциал электрода. Электродом сравнения всегда служил окиснортутный электрод растворе $5N$ NaOH.

После установления постоянного значения потенциала электрода $\varphi_д$ при заданной атодной поляризации его, вызывалась диффузия водорода, которая сопровождалась двигом $\varphi_д$ в положительную сторону. Обычно после прекращения диффузии водорода отенциал диффузионной стороны электрода был положительнее своего исходного начения и не возвращался к нему со временем. Это явление, по-видимому, связано частичной очисткой поверхности электрода от цинка и ртути или расшатыванием ешетки его под влиянием диффундирующего водорода. После двух- и трехкратного овторения диффузии водорода этот эффект уменьшался, и различие между исходным конечным значением $\varphi_д$ не превышало 1—2 mV.

Непосредственное определение ускорения реакций электрохимического выделеия водорода Δi под влиянием диффундирующего водорода при $\varphi_д$ = const проводиось следующим образом: после начала диффузии водорода потенциал электрода, редварительно тренированного вышеописанным способом, поддерживался постоянным и определялась сила тока i, текущего на электрод при заданной скорости диффуии водорода i'. Контроль за $\varphi_д$ в течение всего опыта осуществлялся непрерывно ри помощи компенсационной схемы. Величина i' регулировалась катодной поляризацией поляризационной стороны. Количество диффундирующего водорода опреелялось нами по разности между объемом водорода, выделяющегося в течение 5 мин. диффузионной стороны мембраны, во время диффузии водорода и без нее. При выраении скорости диффузии водорода в электрических единицах мы исходили из колиества водорода, выделяющегося с диффузионной стороны мембраны при определенной атодной поляризации ее в отсутствие диффундирующего водорода. Герметичность рибора определялась в конце опыта по постоянству положения мениска раствора в оризонтальной бюретке при $i_0 = 0$. На железном электроде, отравленном ртутью, змерения проводились при $i' \ll i_0$ и таких значениях η, при которых, по данным 4], снижение под влиянием диффундирующего водорода достигает предельного знаения и перестает увеличиваться с дальнейшим ростом η.

Результаты измерений $(\Delta i/i')_{ср}$*, характеризующие активности диффундирующего водорода на данном электроде (среднее значение величины из большого числа опытов), приведены в таблице.

* Как упоминалось выше, потенциал электрода при постоянной катодной поляризации его после прекращения диффузии водорода был на 1—2 mV положительнее исходного значения. Это эквивалентно увеличению i_0 после прекращения диффузии водорода при потенциостатическом измерении. Потому при вычислении Δi подставлялось значение i_0, являющееся средней величиной между i_0 до начала диффузии и после прекращения ее.

Электрод	Раствор	Толщ. осадка, *см*	η *	$(\Delta i/i')_{ср}$
Fe + Hg	3*N* NaOH	**	0,800	1,72
	0,5*N* NaOH		0,790—0,875	1,37
Fe + Zn	4*N* NaOH	$1,8\cdot10^{-5}$	0,610	0,24
			0,770	0,33
		$1,1\cdot10^{-4}$	0,675—0,685	0,24
			0,725—0,735	0,22
			0,760	0,23
		$5,4\cdot10^{-4}$	0,730	0,25
			0,780	0,29
		$2,1\cdot10^{-3}$	0,720	0,03
	0,5*N* NaOH	$1,8\cdot10^{-5}$	0,690	0,1
			0,800	0,16

* Значения потенциала окиснортутного электрода в 5*N* NaOH относительно водородного электрода в растворах щелочи разной концентрации определялись нами на опыте.

** Указать количество ртути, нанесенной на железо, мы не можем, так как значительная часть тока при отравлении железного электрода ртутью шла на выделение водорода.

Из таблицы видно, что величина $\Delta i/i'$ на железе, отравленном ртутью больше единицы и увеличивается с концентрацией щелочи. На гальвани ческом осадке цинка во всех исследованных случаях $\Delta i/i'$ меньше единицы* Возрастание η при всех прочих равных условиях не сопровождалось одно значно увеличением $\Delta i/i'$. Этот факт указывает на то, что наши измерени на гальваническом осадке цинка проводились при достаточно высоком η когда $(\Delta i/i')_{i_0=\mathrm{const}}$ и, следовательно, $(\Delta i/i')_{\eta=\mathrm{const}}$ уже перестают зависет от η и достигают своего предельного значения. Увеличение толщины осад ка цинка в 30 раз (от $1,8\cdot10^{-5}$ до $5,4\cdot10^{-4}$ *см*) в 4*N* NaOH практически н влияет на величину $(\Delta i/i')$, и только дальнейший рост толщины осадк приводит к существенному уменьшению $\Delta i/i'$. Аналогичное явление был замечено на железном электроде, отравленном ртутью. Если железны электрод очень сильно отравить ртутью, то диффузия водорода через та кой электрод не сопровождается снижением η при i = const и соответствен но увеличением силы тока, текущего на электрод, при η = const. Низки значения величины $\Delta i/i'$ при относительно «больших» количествах ртут и цинка, наносимых на диффузионную сторону мембраны, связаны, ве роятно, с тем, что в этих случаях почти весь диффундирующий атомар ный водород рекомбинирует в глубоких порах и не попадает в зону элект рохимической реакции. С этим обстоятельством, возможно, связано уменьшение величины $\Delta i/i'$ с понижением концентрации щелочи в рас творе, из-за уменьшения смачиваемости поверхности **. Следует отметит что постоянство $\Delta i/i'$ в довольно широком интервале изменения толщи осадка цинка указывает на высокую подвижность атомов водорода на по верхности исследуемого электрода, позволяющую им диффундировать п поверхности от мест выхода из железа к местам протекания электрохи мической реакции, учитывая, что металлические цинк и ртуть атомарны водород не пропускают. Расхождение между $(\Delta i/i')_{\eta=\mathrm{const}} \approx 1,37-1,72$ $(\Delta i/i')_{i=\mathrm{const}} \approx 2$ [4], возможно, связано с ошибкой при вычислени

* На гальваническом осадке цинка ускорение реакции электрохимического вы деления водорода Δi наблюдалось при скоростях диффузии водорода i', близки к току катодной поляризации электрода i_0.

** Другой причиной уменьшения $\Delta i/i'$ с понижением концентрации щелочи м жет быть ускорение реакции рекомбинации $H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$, что приведет к умен шению количества атомарного водорода, участвующего в реакции электрохимическо десорбции.

$(\Delta i/i')_{i=\mathrm{const}}$ из-за неточного значения коэффициента b. Кроме того, следует иметь в виду, что опыты по определению $(\Delta i/i')_{i=\mathrm{const}}$ проводились в растворах «х. ч.» щелочи, не подвергавшихся специальной очистке.

Влияние скорости диффузии водорода i', катодной поляризации электрода и pH раствора на величину $\Delta\eta$ на неотравленном железе и гальваническом осадке никеля в растворах щелочи. Учитывая высокую активность диффундирующего атомарного водорода в отношении ускорения реакции электрохимического выделения его на железе, отравленном ртутью, в растворах щелочи, представляло интерес количественное изучение повышения перенапряжения под влиянием диф-

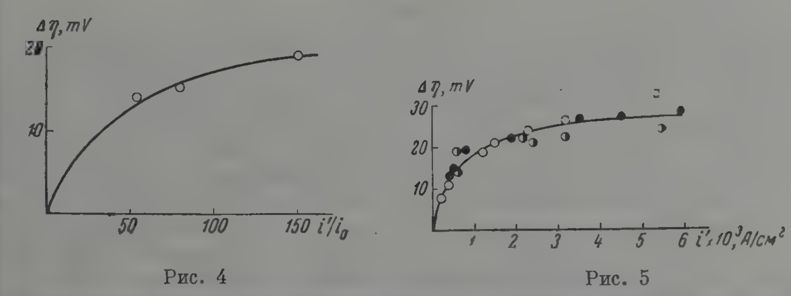


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Повышение перенапряжения $\Delta\eta$ в зависимости от потока диффундирующего водорода при постоянной катодной поляризации железного электрода током $i_0 = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$ А/см² ($\eta = 0{,}130$) в 1N NaOH

Рис. 5. Смещение стационарного потенциала гальванического осадка никеля, нанесенного на железо, в отрицательную сторону в зависимости от количества диффундирующего водорода i' в 1N NaOH. Точки относятся к разным опытам

фундирующего водорода. В качестве объектов исследования были выбраны армко-железо при низких катодных поляризациях и гальванический осадок никеля, нанесенный на железо, при стационарном потенциале в растворах щелочи. При выборе объектов исследования и условий проведения опытов мы руководствовались возможностью наблюдения максимальных эффектов повышения перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода. Методика измерения и подготовка электродов к опыту оставались прежними.[1]

[1] Гальванический осадок никеля наносился на диффузионную сторону из ванны, не содержащей поверхностноактивных веществ [6]. Поляризационная сторона мембраны при этом была покрыта парафином. Толщина осадка никеля составляла $1 \cdot 10^{-4}$ *см*. На железе измерения проводились в растворах щелочи квалификации «х. ч.» на гальваническом осадке никеля — в растворах щелочи, полученной разложением амальгамы натрия в дважды перегнанной воде.

На гальваническом осадке никеля в растворах «х. ч.» щелочи наблюдалось резкое нарастание $\Delta\eta$ во времени, что, вероятно, связано с высаживанием из раствора на поверхность электрода железа, соли которого содержатся в заметных количествах в щелочи квалификации «х. ч.»*. Результаты измерений на железе в растворах «х. ч.» щелочи и щелочи, полученной разложением амальгамы водой, практически совпадают. Так как количественно мы могли измерять потоки диффундирующего водо-

* Эффект повышения перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода в растворах щелочи на чистом железе выше, чем на гальваническом осадке никеля.

рода не ниже $2 \cdot 10^{-4}$ А/*см*^{2}, а сами опыты проводились при низких катодных поляризациях электрода, когда $\Delta\eta$ относительно велико, то в проведенном нами исследовании i' было на много больше. На рис. 4 и 5 приведены данные по зависимости $\Delta\eta$ от скорости диффузии водорода i' на железе при постоянной катодной поляризации электрода током $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ А/*см*^{2} ($\eta = 0{,}130$) и на гальваническом осадке никеля при стационарном потенциале *. Из рисунков видно, что при постоянной катодной поляризации электрода повышение перенапряжения на железе и гальваническом осадке никеля** вначале растет с i', а затем стремится к предельному значению

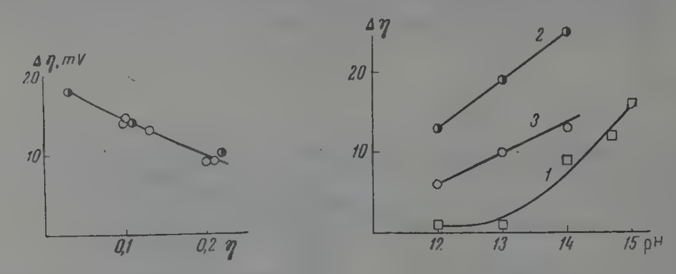


Рис. 6. Влияние катодной поляризации железного электрода в 1*N* NaOH на повышение перенапряжения $\Delta\eta$ под влиянием диффундирующего водорода при $i'/i = 50$

Рис. 7. Влияние pH раствора на повышение перенапряжения $\Delta\eta$: *1*—на железе при $\eta = 0{,}200$ V и $i'/i = 50$ и *2*, *3*— на гальваническом осадке никеля при различных потоках диффундирующего водорода (*2* — $i' = 4 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}; *3* — $i' = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2})

Из теории А. Н. Фрумкина следует, что повышение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода связано с медленным удалением $H_{адс}$ по механизму рекомбинации или электрохимической десорбции. При этом $\Delta\eta$ должно непрерывно возрастать с i' при условии, если $\Delta\eta$ невелико и можно пренебречь влиянием изменения потенциала электрода из-за передачи перенапряжения на сам эффект $\Delta\eta$. Следует заметить, что увеличение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода намного меньше возрастания перенапряжения, которое имело бы место, если бы весь диффундирующий водород был получен на диффузионной стороне путем увеличения катодной поляризации ее. Так, на железе при $i'/i_0 = 50$ $\Delta\eta = 19$ mV (рис. 4), в то время как при увеличении катодной поляризации диффузионной стороны в 50 раз при $b \approx 0{,}12$, $\Delta\eta = 0{,}120 \lg 50 \approx 200$ mV. На рис. 6 приведена зависимость $\Delta\eta$ от η на железе в растворе 1*N* NaOH при $i'/i = 50$. Из рисунка следует, что в соответствии с теорией, с увеличением η на электроде $\Delta\eta$ падает вследствие уменьшения ионизации $H_{адс}$. Коэффициент наклона кривой $(\partial(\Delta\eta)/\partial\eta)_{i'/i}$ порядка 0,05. Учитывая столь низкое значение $(\partial(\Delta\eta)/\partial\eta)_{i'/i}$, можно показать, что стремление $\Delta\eta$ к пределу с ростом i' (рис. 4 и 5) нельзя полностью свести к уменьшению передачи перенапряжения из-за сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону под влиянием диффундирующего водорода.

На железе и гальваническом осадке никеля повышение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода возрастает с увеличением pH раствора (рис. 7).

---

* На гальваническом осадке никеля измерения проводились лишь при стационарном потенциале, так как увеличение перенапряжения на нем под влиянием диффундирующего водорода даже при низких катодных поляризациях становится столь малым, что изучать его количественно представляется затруднительным.

** Уменьшение $\Delta\eta$ с ростом η наблюдалось нами ранее на железе в 5 *N* NaOH при $i'/i = 5$ [2].

Из приведенного экспериментального материала следует, что наблюдается известная аналогия между влиянием количества диффундирующего водорода и pH раствора на повышение перенапряжения на неотравленном железе и гальваническом осадке никеля и снижение перенапряжения на железе, отравленном ртутью, несмотря на то, что количественно эти эффекты гораздо меньше. К этому вопросу мы вернемся в следующей статье, где остановимся на истолковании наблюденных явлений с привлечением некоторых других данных.

Пользуемся случаем выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Исследовано влияние диффундирующего водорода на перенапряжение η на чистом железе и железе, отравленном ртутью, в растворах 1*N* NaOH в условиях отсутствия соприкосновения электрода с вакуумной смазкой. Измерения проводились на железном сосуде, внешняя поверхность которого служила поляризационной, а внутренняя — диффузионной сторонами. Полученные результаты качественно соответствуют данным, полученным на железных мембранах: на неотравленном железе диффундирующий водород повышает η, а на отравленном ртутью — понижает его.

2. Непосредственно определено увеличение скорости реакции электрохимического выделения водорода в присутствии диффундирующего атомарного водорода при η = const на железе, отравленном ртутью, и гальваническом осадке цинка, нанесенном на железо.

3. Показано, что на железе, отравленном ртутью, в растворах щелочи величина $\Delta i/i'$ больше единицы, а на гальваническом осадке цинка $\Delta i/i'$ меньше единицы (Δi — увеличение скорости электрохимического выделения водорода при постоянном потенциале электрода под влиянием диффундирующего атомарного водорода, i' — скорость диффузии водорода). С увеличением концентрации щелочи $\Delta i/i'$ возрастает.

4. Количественно изучено влияние потока диффундирующего водорода, потенциала электрода и pH раствора на повышение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода на чистом железе и гальваническом осадке никеля, нанесенном на железо, в растворах щелочи. Показано, что повышение перенапряжения при постоянной катодной поляризации электрода вначале растет с потоком диффундирующего водорода, а затем стремится к пределу. С увеличением η и уменьшением pH раствора Δη падает.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
25.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин. Докл. АН СССР, **92**, 979, 1953.
2. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **107**, 843, 1956.
3. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **110**, 397, 1956.
4. А. И. Оше, И. А. Багоцкая, Ж. физ. химии, **32**, 1379, 1958.
5. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **31**, 1775, 1957.
6. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1953.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFUSING ATOMIC HYDROGEN ON THE KINETICS OF ITS ELECTROCHEMICAL EVOLUTION

I. A STUDY OF THE TRANSMISSION OF VOLTAGE THROUGH THE WALLS OF AN IRON VESSEL

I. A. Bagotskaya, L. D. Kovba and *A. I. Oshe (Moscow)*

Summary

The diffusing —atomic hydrogen — effected increase in the rate of the electrochemical evolution of hydrogen Δi on mercury poisoned iron and on a galvanic zinc deposit on iron in 1 N NaOH solution at constant electrode polarization has been quantitatively determined. It has been shown that for mercury poisoned iron $\Delta i/i'$ is greater than unity (i' being the rate of hydrogen diffusion), whereas for zinc the values are less than unity.

It has been found that the increased overvoltage $\Delta\eta$ due to diffusing hydrogen on iron and on a galvanic nickel coating deposited on the latter first grows with i' in 1N NaOH solution and than approaches a limiting value. With increase in the cathodic polarization of the iron electrode and decrease in the pH value of the solution $\Delta\eta$ decreases.

The results of measurements carried out with an iron vessel poisoned and not poisoned by mercury, provided there is no contact of the electrode with vacuum grease, are in qualitative agreement with those obtained with iron diaphragms.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

К ВОПРОСУ ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОСТИ РАДИКАЛОВ

Х. С. Багдасарьян

Известно довольно много радикальных реакций, которые позволяют посредственно из опытных данных определить относительную реакционость * валентнонасыщенных молекул по отношению к какому-либо раикалу **. Почти все исследования этого типа проводились методом конрирующих реакций, не требующим знания абсолютных значений контант скоростей или энергий активации.

До сих пор не удалось найти ни одного экспериментального метода посредственного определения относительной реакционности различых радикалов по отношению к какой-либо валентнонасыщенной молеуле. Для суждения о реакционности радикалов приходится сравнивать бсолютные значения констант скоростей или энергий активации. Опреление этих последних величин в большинстве случаев представляет знаительные экспериментальные трудности.

Шварц и сотрудники [1] предложили метод косвенного сравнения реакционности радикалов путем сопоставления рядов реакционности валентносыщенных молекул по отношению к этим радикалам. Метод Шварца нован на следующем эмпирическом положении. Пусть известны относильные реакционности молекул A_0, A_1, A_2,... по отношению к радикалам $_1$ и R_2, вступающим с этими молекулами в однотипные реакции. Моекулы A_0, A_1, A_2,... отличаются друг от друга заместителем, взаимодействующим с реакционным центром (двойной связью, подвижным атомом водорода, атомом ароматического кольца и т. д.); радикалы R_1 и R_2 могут ыть как однотипными, так и разнотипными. Тогда, как показали Шварц сотрудники на некоторых примерах, существует линейное соотношение

$$\lg \frac{k_{R_1A_i}}{k_{R_1A_0}} = n \lg \frac{k_{R_2A_i}}{k_{R_2A_0}}, \tag{1}$$

е $k_{R_1A_i}$— константа скорости реакции взаимодействия радикала R_1 молекулой A_i, аналогичный смысл имеют и константы k с другими инексами. Величины $k_{R_1A_i}/k_{R_1A_0}$ и $k_{R_2A_i}/k_{R_2A_0}$ представляют относительые реакционности валентнонасыщенных молекул по отношению к раикалам R_1 и R_2, A_0 — молекула, принятая в качестве стандарта сравения, n — постоянная.

На рис. 1 и 2 приведены новые примеры применения соотношения (1). а рис. 1 логарифм относительного сродства поливинилацетатного ради-

---

* Термин «реакционность» применяется в следующем смысле. Пусть молекулы радикалы) A_0, A_1, A_2,... вступают в однотипные реакции. Реакционностью молекулы A_i ы называем любую величину, которая может служить кинетической характеристиой положения молекулы A_i в этом ряду. Реакционность может выражаться величиой энергии активации или константы скорости при заданной температуре. Применение метода конкурирующих реакций приводит к выражению реакционности в отосительных единицах.

** Термин радикал мы применяем исключительно в смысле «свободный радикал».

кала к ароматическим кольцам [2] сопоставлен с логарифмом метильног сродства тех же молекул [1]. На рис. 2 представлена аналогичная зави симость для реакций взаимодействия поливинилацетатного [2] и поли метилакрилатного [3] радикалов с ароматическими нитросоединениями Все данные для полимерных радикалов получены методом ингибировани полимеризации соответствующих мономеров.

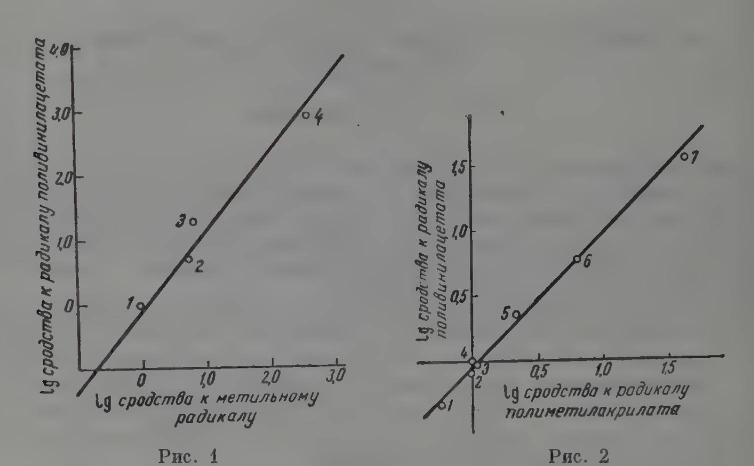


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Реакционность ароматических углеводородов к метильному и поливинилацетатному радикалам: *1* — дифенил; *2* — нафталин; *3* — фенантрен; *4* — антрацен

Рис. 2. Реакционность производных нитробензола к поливинилацетатному и полиметилакрилатному радикалам: *1* — *n*-нитроанилин; *2* — *n*-нитрофенол; *3* — *n*-нитротолуол; *4* — нитробензол; *5* — *n*-нитробензойная кислота; *6* — *м*-динитробензол; *7* — *симм*-тринитробензол

Если в уравнении (1) $n = 1$, то, по мнению Шварца, это указывает н одинаковую реакционность радикалов R_1 и R_2; если $n>1$, то радика R_1 более реакционен, чем радикал R_2.

Рассмотрим, в какой мере гипотеза Шварца о величине n как характе ристике относительной реакционности радикалов может считаться обо нованной теоретически и экспериментально.

Уравнение (1) можно записать в следующей форме:

$$\lg k_{R_1A_i} - n \lg k_{R_2A_i} = \lg k_{R_1A_0} - n \lg k_{R_2A_0}. \quad (2$$

Поскольку равенство (2) справедливо для любой молекулы A_i данно ряда, то

$$\lg k_{R_1A_i} - n \lg k_{R_2A_i} = \text{const}. \quad (3$$

Таким образом уравнение (1) устанавливает существование линейно соотношения между логарифмами констант скоростей реакции радикал R_1 и R_2 с данными рядом однотипных молекул А. Тротман-Диккенс [4] нашел, что абсолютные значения констант скоростей реакций отры атома водорода метильным и трифторметильным радикалами от углев дородов связаны уравнением (3), причем $n = 1$. Абсолютные значени констант скоростей для трифторметильного радикала значительно больш чем для метильного.

Если опыт непосредственно дает лишь уравнение (1), т. е. известны лишь тносительные значения констант скоростей, найденные, например, метоом конкурирующих реакций, то константа в уравнении (3) остается невестной и по величине и по знаку. В этом случае уравнение (1) не позоляет делать какие-либо выводы об относительной реакционности радилов R_1 и R_2, независимо от величины n. Так, для реакций поливинилцетатного и полиметилакрилатного радикалов с ароматическими нитроединениями $n = 1$ (рис. 2), тогда как абсолютные значения констант коростей для поливинилацетатного радикала на 2—3 порядка больше, м для полиметилакрилатного радикала [2]. Исследование реакций присоединения метильного и этильного радикалов к ароматическим соединениям привело Смида и Шварца [5] к выводу об одинаковой реакционности их радикалов на том основании, что $n = 1$ в уравнении (1). Абсолютные начения констант скоростей этих реакций неизвестны. Однако известны нстанты скорости присоединения этих радикалов к молекуле этилена в зовой фазе. При 60° для метильного радикала константа равна 6800 *л/моль к* [6], а для этильного радикала 1000 *л/моль сек* *. Эти данные дают снования считать, что реакционность метильного радикала больше реакионности этильного радикала.

Как указывалось выше, реакционность трифторметильного радикала начительно больше, чем реакционность метильного радикала, хотя n уравнении (3) и, следовательно, в уравнении (1) равно единице.

Таким образом мы приходим к выводу, что гипотеза Шварца относильно величины n как характеристики реакционности радикалов теоречески не обоснована и не согласуется с опытными данными. В связи этим возникает вопрос: каков физический смысл величины n в уравнениях (1) и (3)?

Уравнение (1) можно записать в следующей форме:

$$\Delta F^{\ddagger}_{R_1A_i} - \Delta F^{\ddagger}_{R_1A_0} = n(\Delta F^{\ddagger}_{R_2A_i} - \Delta F^{\ddagger}_{R_2A_0}), \quad (4)$$

де $\Delta F^{\ddagger}$ — свободные энергии активации соответствующих реакций. ак как

$$\Delta F^{\ddagger} = E - T\Delta S^{\ddagger}, \quad (5)$$

о получим

$$(E_{R_1A_i} - E_{R_1A_0}) - T(\Delta S^{\ddagger}_{R_1A_i} - \Delta S^{\ddagger}_{R_1A_0}) = n(E_{R_2A_i} - E_{R_2A_0}) - nT(\Delta S^{\ddagger}_{R_2A_i} - \Delta S^{\ddagger}_{R_2A_i}). \quad (6)$$

Для реакций, протекающих в жидкой фазе, широкое распространее имеет линейное соотношение, связывающее логарифм предэкспонта B с энергией активации:

$$\lg B = aE + c, \quad (7)$$

е a и c — константы.

Уравнение (7) можно записать в другой форме

$$T\Delta S^{\ddagger} = \beta E + \gamma, \quad (8)$$

е β и γ — постоянные при данной температуре. Из уравнения [8] следует

$$T\Delta\Delta S^{\ddagger}_{A_iA_0} = \beta\Delta E_{A_iA_0}, \quad (9)$$

е $\Delta\Delta S^{\ddagger}{}_{A_iA_0}$ и $\Delta E_{A_iA_0}$ означают изменения энтропии и энергии активаии при переходе от молекулы A_0 к молекуле A_i в данном ряду однотипых реакций. Величина β часто меньше единицы, т. е. при переходе от од-

* Вычислено нами из данных работ [7] и [8].

ной молекулы к другой в данном ряду однотипных реакций, изменение энт-ропийного члена не полностью компенсирует влияние изменения энерге-тического члена в выражении для свободной энергии активации. В этом случае реакционность молекул A_i в данном ряду однотипных реакций в конечном счете определяется величиной энергии активации.

В то время как для жидкофазных органических реакций уравнения (8) и (9) имеют очень широкое применение *, применимость этих уравне-ний к газофазным реакциям менее ясна. Несомненно лишь, что β для газо-фазных реакций, как правило, меньше, чем для жидкофазных реакций, а в некоторых случаях, возможно, равно нулю, что означает постоянство предэкспонента (или энтропии активации) в данном ряду однотипных реак-ций. По-видимому, в большинстве случаев точность экспериментального определения энергии активации и предэкспонента для газовых реакций недостаточна для подтверждения уравнения (8) при малых значениях β.

Воспользовавшись равенством (9), уравнение (6) можно записать в следующем виде

$$(1-\beta_1)\,\Delta E_{R_1A_iA_0} = n(1-\beta_2)\,\Delta E_{R_2A_iA_0}, \qquad (10$$

где $\Delta E_{R_1A_iA_0}$ означает изменение энергии активации при переходе от молекулы A_0 к молекуле A_i в реакциях с радикалом R_1, аналогичный смысл имеет величина $\Delta E_{R_2A_iA_0}$, β_1 и β_2 представляют величину β в реак-циях с радикалами R_1 и R_2.

Энергию активации, например $E_{R_1A_i}$, можно представить как разност энергий переходного и начального состояний:

$$E_{R_1A_i} = U^{\ddagger}_{R_1A_i} - (U_{R_1} + U_{A_i}), \qquad (11$$

где $U^{\ddagger}_{R_1A_i}$ — энергия переходного состояния, U_{R_1} и U_{A_i} — энергия ра-дикала R_1 и молекулы A_i в начальном состоянии. Подставив в уравнени (10) вместо энергий активации разности энергий переходного и началь-ного состояний согласно равенству (11), можно получить следующее вы-ражение:

$$\frac{U^{\ddagger}_{R_1A_i} - U^{\ddagger}_{R_1A_0}}{U_{A_i} - U_{A_0}} - 1 = \frac{1-\beta_2}{1-\beta_1}\, n\left(\frac{U^{\ddagger}_{R_2A_i} - U^{\ddagger}_{R_2A_0}}{U_{A_i} - U_{A_0}} - 1\right). \qquad (12$$

Величины $(U^{\ddagger}_{R_1A_i} - U^{\ddagger}_{R_1A_0})/(U_{A_i} - U_{A_0})$ представляют отношение смеще-ния уровня переходного состояния к смещению уровня начального со-стояния при переходе от молекулы A_0 к молекуле A_i в реакциях с ради-калом R_1. Эта дробь характеризует «восприимчивость» данной реакци к влиянию структурного фактора (например, заместителя) в одно-типных молекулах. Аналогичный смысл имеет и дробь $(U^{\ddagger}_{R_2A_i} - U^{\ddagger}_{R_2A_0})$ $/(U_{A_i} - U_{A_0})$. Уравнение (12) связывает восприимчивости реакции с уча-тием радикалов R_1 и R_2. Обозначив восприимчивости реакций чере δ_{R_1} и δ_{R_2}, запишем уравнение (12) в форме:

$$\frac{1-\beta_2}{1-\beta_1}\, n = \frac{\delta_{R_1} - 1}{\delta_{R_2} - 1}. \qquad (1$$

Рассмотрим случай, когда $\beta_1 = \beta_2$, в частности $\beta_1 = \beta_2 = 0$ — изоэнтр-пийные реакции. Тогда

$$n = \frac{\delta_{R_1} - 1}{\delta_{R_2} - 1}. \qquad (1$$

* Например, уравнение Гаммета ($\lg k/k_0 = \rho\sigma$) предполагает существовани линейного соотношения (8).

оскольку n — положительная величина, восприимчивости обеих реакий должны быть или больше или меньше единицы. Для радикальных реакций является типичным случай, когда заместитель в валентнонасыщенной молекуле сильнее смещает уровень переходного состояния, чем начального [9, 10], т. е. $\delta_{R_1}>1$ и $\delta_{R_2}>1$. В этом случае при $n>1$ восприимчивость реакции с участием радикала R_1 больше восприимчивости реакции с участием радикала R_2. Однако могут быть случаи, когда $\delta_{R_1}<1$ $\delta_{R_2}<1$. По-видимому, примером могут служить реакции взаимодействия полимерных радикалов с ароматическими нитросоединениями [, 3]. В этом случае при $n>1$, $\delta_{R_2}>\delta_{R_1}$. Если $n=1$, то, очевидно, $\delta_{R_1}=\delta_{R_2}$. Если $n<1$, то все указанные выше выводы сохраняются при перестановке местами δ_{R_1} и δ_{R_2} в уравнениях (13) и (14).

В общем случае, когда $\beta_1 \neq \beta_2$, воспримчивости реакций радикалов R_1 и R_2 связаны уравнением (13). Если, в частности, $n=1$, то восприимчивости реакций определяются значениями β для соответствующих рядов реакций. Последний вывод не является удивительным, так как величина определяется типом реакции и природой радикала и не зависит от структурных особенностей молекул A_i в данном ряду однотипных молекул.

Необходимо иметь в виду, что β пропорциональна абсолютной температуре [из уравнений (7) и (8) следует: $\beta = aRT$]. Так как уровни начального и переходного состояния практически от температуры не зависят, то из уравнения (13) следует зависимость n от температуры. Эта зависимость должна быть особенно резкой, когда β приближается к единице, что соответствует приближению к изокинетической температуре в смысле Лефлера [11] *.

Таким образом становится очевидным, что величина n в общем случае не имеет простого физического смысла и даже не является константой, характеризующей реакции радикалов R_1 и R_2 с данным рядом однотипных молекул. В частном случае, когда $\beta_1 = \beta_2$ (например, $\beta_1 = \beta_2 = 0$), n характеризует относительную восприимчивость реакций с участием радикалов R_1 и R_2 к влиянию структурного фактора в данном ряду однотипных молекул A_i.

Если реагирующие молекулы и радикалы являются углеводородами, то можно получить простую связь между реакционностью радикалов и восприимчивостью реакций с участием этих радикалов к структурному фактору.

Ранее было показано [9, 10], что энергия активации реакций присоединения радикала к двойной связи (или к ароматическому кольцу) можно представить полуэмпирическим уравнением

$$E = A - kf(Q_R Q_M), \tag{15}$$

где A и k — постоянные для однотипных реакций $f(Q_R \cdot Q_M)$ — функция от произведения коэффициентов реакционности радикала Q_R и молекулы Q_M; коэффициенты реакционности численно равны коэффициентам сопряжения соответствующих молекулярных групп. Функция $f(Q_R Q_M)$ определена в графической форме и представляет энергию сопряжения в радикале, моделирующем переходное состояние. Величины Q_R и Q_M находятся из квантово-химических расчетных данных.

В практически интересной области $f(Q_R Q_M)$ может быть представлена в линейной форме

$$f(Q_R Q_M) = 1{,}20 \; Q_R Q_M + 0{,}27 \tag{16}$$

---

* Из уравнений (5) и (8) следует: $\Delta F^{\neq} = (1-\beta)E - \gamma$. Если при температуре $T_и$ $\beta = 1$, то для всех молекул A_i данного ряда $\Delta F^{\neq}$ и, следовательно, константы скорости становятся равными. Температура $T_и$ по Лефлеру называется изокинетической. (Величина, обозначенная в статье Лефлера через β, имеет размерность температуры и в наших обозначениях равна T/β.)

(в единицах резонансного интеграла β). Теперь уравнение (15) можно за-писать в следующем виде

$$E = A' - k' Q_R Q_M, \tag{17}$$

где A' и k' — постоянные для данного ряда однотипных реакций. Как вид-но из уравнения (17), чем больше коэффициенты реакционности радикала и молекулы, тем меньше энергия активации. Таким образом находимая из квантово-химических расчетных данных величина Q_R характеризует реак-ционность углеводородного радикала. Уравнения (15) и (17) позволяют сравнивать между собой энергии активации, а также, при указанных выше допущениях, константы скорости реакций с участием различных ра-дикалов. Предложенный метод квантово-химической характеристики реак-ционности молекул и радикалов существенно отличается от таких кван-тово-химических методов, как метод локализации или метод индексов свободной валентности, которые позволяют сравнивать только реакцион-ности молекул и ничего не говорят о реакционности радикалов. Согласие уравнения (17) с опытными данными было рассмотрено раньше [9, 10, 12].

Из уравнений (10) и (17) следует

$$(1 - \beta_1) Q_{R_1} = n (1 - \beta_2) Q_{R_2}. \tag{18}$$

Из уравнений (13) и (18) получаем

$$\frac{Q_{R_1}}{Q_{R_2}} = \frac{\delta_{R_1} - 1}{\delta_{R_2} - 1}. \tag{19}$$

Так как для углеводородов $\delta_{R_1} > 1$ и $\delta_{R_2} > 1$ [9, 10], то из уравнения (19) следует, что чем больше реакционность углеводородного радикала, тем больше восприимчивость реакции с участием этого радикала к измене-нию структурного фактора в ряду однотипных молекул.

Рассмотрим теперь связь, которая существует между уравнением (1) и уравнением Гаммета

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma. \tag{20}$$

Так как структурная константа σ определяется равенством

$$\lg \frac{K_{БК}}{K_{БК_0}} = \sigma, \tag{21}$$

где $K_{БК_0}$ — константа диссоциации бензойной кислоты, $K_{БК}$ — кон-станта диссоциации замещенной бензойной кислоты, то

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \lg \frac{K_{БК}}{K_{БК_0}}. \tag{22}$$

Если написать уравнение Гаммета для двух реакций и исключить из этих уравнений σ, то получим

$$\lg \frac{k_1}{k_{10}} = \rho_{12} \lg \frac{k_2}{k_{20}}, \tag{23}$$

где k_{10} и k_{20} — константы скорости для незамещенных молекул в сравниваемых рядах молекул, $\rho_{12} = \rho_1/\rho_2$. Уравнения (22) и (23) внешне похожи на уравнение (1), но отличаются от него тем, что сравниваемые реакции, вообще говоря, не имеют общего ряда од-нотипных молекул. Поэтому свойства активных частиц (радикалов или ионов) в этих реакциях не могут быть непосредственно сопоставлены друг с другом. Если в обоих рядах реакций участвует один и тот же ряд моле-кул, то уравнение (23) становится частным случаем уравнения (1) и кон-станта ρ_{12} приобретает тот же смысл, что и константа n.

Выводы

Показано, что предложенный Шварцем метод определения относитель-й реакционности радикалов по величине n в уравнении (1) теоретически обоснован и не согласуется с опытными данными. Предложено поня-е о «восприимчивости» реакции с участием данного радикала (или иона) влиянию структурного фактора (например, заместителя) в данном ряду нотипных молекул.

В общем случае n не имеет простого физического смысла (так же как константа ρ в уравнении Гаммета). В частных случаях величина n рактеризует относительную восприимчивость реакций с участием ради-лов R_1 и R_2 к влиянию структурного фактора в общем ряду однотип-ых молекул, с которыми эти радикалы реагируют.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
29. IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1949, 1955 (и последующие работы).
. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
. A. Trotman-Dickenson, Chem. and Industr., 37, 1243, 1957.
. J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3322, 1956.
. L. Mandelcorn, E. Steacie, Canad. J. Chem., 32, 474, 1955.
. J. Pinder, D. Le Roy, Canad. J. Chem. 35, 588, 1957.
. A. Shepp, K. Kutschke, J. Chem. Phys., 26, 1020, 1957.
. Х. С. Багдасарьян. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1950.
. Х. С. Багдасарьян, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 59.
. J. Lefler, J. Organic Chem., 20, 1202, 1955.
. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, Москва, 1959, стр. 274.

ON THE RELATIVE REACTIVITY OF RADICALS

Kh. S. Bagdasaryan *(Moscow)*

Summary

The method proposed by Szwarc for determining the relative reactivities of radicals om the value for n in equation (1) lacks theoretical grounding and is in disagreement ith results obtained experimentally. The concept has been proposed of the «susceptibility» f the reaction, with participation of a given radical (or ion), to the structural factor or instance a substituent) in the series of given molecular species.

In the general case n lacks a simple physical meaning (just as the ρ constant of Ham-ett's equation). In particular cases the value for n characterizes the relative structural usceptibility of reactions with participation of the radicals R_1 and R_2 in the common eries of molecular species with which these radicals react.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 7

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

IX. ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ОКИСИ АЗОТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЗРЫВА ОЗОНО-АЗОТНЫХ СМЕСЕЙ

Б. В. Страхов, В. П. Егоров, В. П. Лебедев и Н. И. Кобозев

Ранее авторами [1] было показано, что выход окиси азота при взры ном окислении в смесях азота с озоном проходит через максимум в зависи мости от концентрации озона. При постоянных начальных давления (100 и 150 *мм* рт. ст.) максимум выхода лежит при 75—80 объемн. % озо на. В этом случае положение максимума определялось совместным влияние двух факторов — составом исходной смеси и температурой взрыва.

Если предположить, что конечный выход NO симбатен * с устанавли вающимся при температуре взрыва равновесием:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO, \qquad (1$$

и допустить, что при взрыве смесей различного состава, при постоянно начальном давлении, температуры взрыва одинаковы, то максимум выход NO, как это показано на рис. 1, следовало бы ожидать при 40 объемн. O_3 (что соответствует стехиометрической смеси 50% N_2 + 50% O_2 посл взрыва).

Между тем температура взрыва растет с ростом концентрации озона Ход температуры в зависимости от концентрации O_3, вычисленный п приближенной формуле:

$$T_{\text{взр}} = T_0 + \frac{p_{O_3} Q_{O_3}}{p_{N_2} C_{N_2} + \frac{3}{2} p_{O_3} C_{O_2}} \qquad (2$$

(где T_0 — начальная температура смеси, p — парциальное давление, C — теплоемость при постоянном объеме), показаны на рис. 2.

Таким образом на неизотермических кривых выход — состав исходно смеси положение максимума должно определяться составом смеси и тем пературой взрыва. На рис. 3 приведены результаты расчета с учето обоих этих факторов. Значения констант равновесия для каждой из температур взяты из работы Е. Н. Еремина и А. Н. Мальцева [3]. Как вид но, упрощенный расчет приводит к результатам, вполне согласующимс с опытными данными.

Для дальнейшего изучения процесса было интересно поставить сери экспериментов, в которых было бы исключено или влияние температур взрыва, или влияние состава исходной смеси. Для варьирования темпера туры взрыва при неизменном составе нами были использованы добавк к исходной смеси определенных количеств озона и метана, взятых в сто

* Для случая взрывного окисления азота в смесях с кислородом и горючим (СО CH_4, H_2) Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [2] полагали что выход полностью определяется равновесием при температуре взрыва. Однако как ранее уже указывалось [1], в случае системы $O_3 + N_2$ аномально высо кие концентрации атомарного кислорода, могущие возникнуть при взрыве озона, во можно, могут повлиять на выход, поэтому в настоящей работе констатируется лиш «симбатность» выхода с равновесием.

юметрическом соотношении по уравнению:

$$CH_4 + {}^4/_3O_3 = CO_2 + 2H_2O + 258{,}1 \textit{ ккал/моль}.$$

ы предполагали, что, аналогично системам азот + кислород + горю-е [2], в данном случае процесс окисления азота не связан с химическим

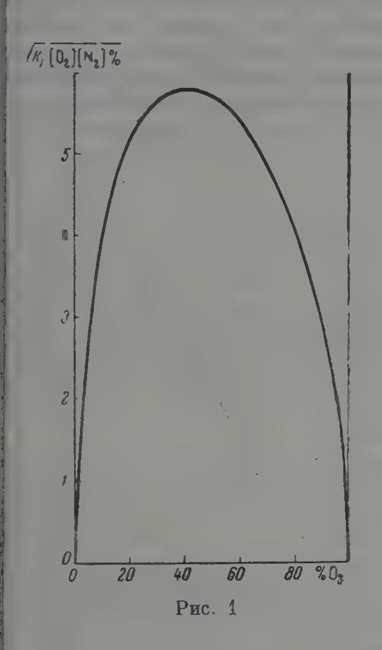


Рис. 1

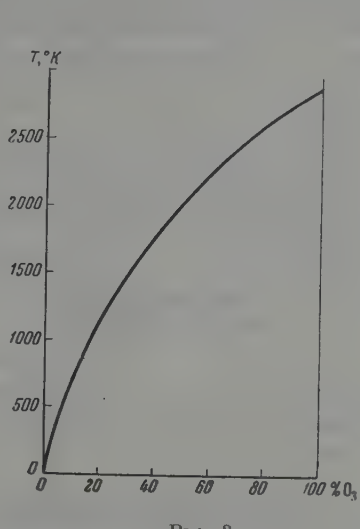
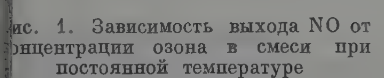


Рис. 2



ис. 1. Зависимость выхода NO от энцентрации озона в смеси при постоянной температуре

ис. 2. Зависимость максимальной эмпературы взрыва от концентрации озона

ис. 3. Зависимость выхода NO от энцентрации озона в смеси (рассчитанная)

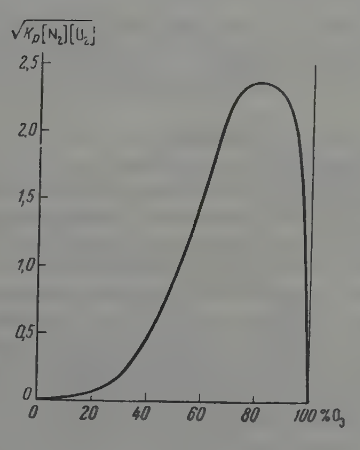


Рис. 3

еханизмом горения метана, хотя присутствие в смеси продуктов горения, озможно, каким-то образом и влияет на величину выхода окиси азота.

Парциальное давление метана вычислялось по формуле:

$$p_{CH_4} = \frac{(p_{N_2}C_{N_2} + {}^3/_2\, p_{O_3}C_{O_2})\,(T_{взр} - T_0) - p_{O_3}Q_{O_3}}{258100 - (C_{CO_2} + 2C_{H_2O})\,(T_{взр} - T_0)}, \qquad (3)$$

це T_0, p, C имеют тот же смысл, что и в формуле (2).

Экспериментальная часть

Опыты проводились на ранее описанной установке [1], дополненной системой для осушки метана и дозировочным баллоном, который отделялся кранами от осушительной системы и взрывной пипетки. Давление метана в этом баллоне выбиралось таким образом, чтобы при открытии крана, отделявшего его от взрывной пипетки, при уравнивании давления в пипетку, ранее заполненную озоно-азотной смесью, поступало нужное количество метана. После опыта содержимое пипетки анализировалось. В отличие от прежней методики [1], образовавшаяся двуокись азота окислялась до N_2O_5 не перекисью водорода, а озоном (см., например, [4]).

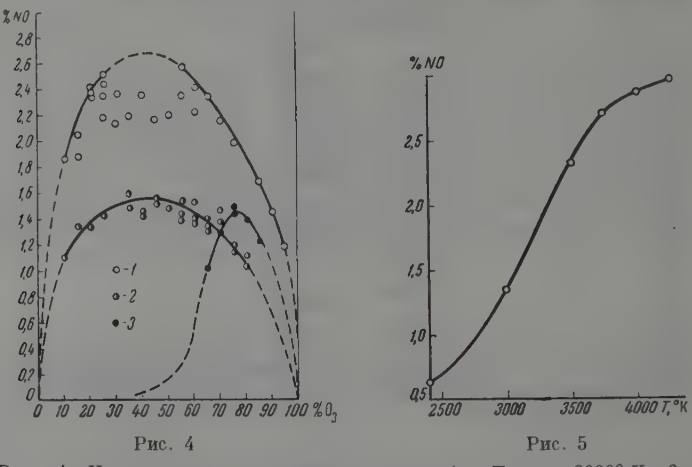


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Изотермы выхода окиси азота: *1* — $T_{взр}$ = 3000° K; *2* — $T_{взр}$ = 3500° K; *3* — неизотермическая кривая по [1]

Рис. 5. Зависимость выхода NO от температуры взрыва

Для этого в пипетку впускался 6—8%-ный озонированный кислород. Образовавшаяся пятиокись азота растворялась в воде. Раствор, охладившийся после кипячения, необходимого для разложения растворенного в воде озона, титровался едким натром по фенолфталеину. Анализ озонированного кислорода, применявшегося для окисления NO_2, показал, что окислы азота в нем практически отсутствовали. Сравнение аналитических данных, полученных старым и новым методами, показало хорошую сходимость результатов. Метан, применявшийся для приготовления смеси, предварительно очищался пропусканием через промывные склянки с щелочным раствором пирогаллола, аммиачным раствором Cu_2Cl_2 и с бромной водой, а также через трубчатую печь с окисью меди и колонки с твердым едким кали.

Зависимость выхода окиси азота от состава при постоянной температуре взрыва. На рис. 4 изображены изотермы выхода окиси азота, соответствующие температурам взрыва 3000 и 3500° K при начальном давлении 100 *мм* рт. ст. (без учета добавки $CH_4 + {}^4/_3O_3$). Кривые имеют однотипный характер и достигают максимума при концентрации озона около 40 объемн. %. Максимальный выход в опытах с температурой 3000° K равен приблизительно 1,5%, а при температуре 3500° K—2,6 объемн. %. Для сравнения на том же рисунке изображена ранее полученная кривая [1], снятая для смеси озон + азот при начальном давлении 100 *мм* рт. ст. Максимальное значение выхода NO (75% O_3), $T_{взр}$ = 2350° K, приблизительно равно максимал

му значению на изотерме при $T_{взр} = 3000° K$. То, что в данном случае который выигрыш в температуре не дает заметного увеличения выхода иси азота, можно объяснить тормозящим действием продуктов горе-ия. Окисление азота, проведенное в одних и тех же условиях (с добав-ми метана), дает увеличение выхода более чем в 1,5 раза при увеличении мпературы на 500°. Таким образом полученные результаты хорошо согла-ются со сделанным предположением о симбатности выхода окиси азота равновесием (1) при температуре взрыва, из которого следует, что мак-мальные выходы NO должны лежать при 75% O_3 для озоно-азотных есей и при 40% O_3 в изотермических опытах.

Зависимость выхода NO от температуры взры-а при постоянном составе исходной смеси. На с. 5 изображена зависимость выхода NO от температуры взрыва для еси 65% O_3 + 35% N_2 при начальном давлении 100 *мм* рт. ст. Выход) быстро растет в интервале 3000—3800° K. Дальше возрастание выхода ет более медленно. При температуре взрыва 4250° K выход NO дости-ет 2,9 объемн.%. Имеет ли кривая максимум, выяснить не удалось, к как взрывная пипетка (диаметр 44 *мм*, объем 1 *л*) разрушилась при рыве смеси с температурой взрыва 4500° K.

Следует отметить, что выходы NO еще далеки от термодинамически рав-весных при температуре взрыва.

Выводы

1. Изучена зависимость выхода NO от состава смеси при постоянной мпературе взрыва при начальном давлении 100 *мм* рт. ст. Показано, что ход окиси азота проходит через максимум при концентрации озона смеси, равной 40%.

2. Изучена зависимость выхода NO от температуры взрыва при постоян-м составе смеси (65% O_3 + 35% N_2). Показано, что выход растет от 5% при 2500° K до 3% при 4250° K, т. е. при изменении температуры 1,7 раза выход окиси азота увеличивается в пять раз.

3. Экспериментальные данные могут быть объяснены из предположе-я, что конечный выход окислов азота симбатен с термодинамическим вновесием

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

и температуре взрыва.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

Н. И. Кобозев, В. П. Лебедев, Б. В. Страхов, Г. И. Зыкова, Ж. физ. химии, 31, 2547, 1957.
Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947.
Е. Н. Еремин, А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, 30, 1179, 1956.
H. J. Schumacher, G. Sprenger, Z. phys. Chem. (A), 136, 77, 1928.

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

IX. THE DEPENDENCE OF THE YIELD OF NITRIC OXIDE ON THE EXPLOSION TEMPERATURE OF OZONE-NITROGEN MIXTURES

B. V. Strakhov, V. P. Egorov, V. P. Lebedev, N. I. Kobozev *(Moscow)*

Summary

The dependence of the nitric oxide yield on the explosion temperature in the explo-e oxidation of nitrogen-ozone mixtures has been investigated. The explosion tem-rature was controlled by introducing in the explosion pipette stoichiometric methane-one mixtures. It was found that at constant temperature the maximum yield with pect to composition occurs at 40% per volume O_3. The yield of nitrogen oxide at nstant composition (65% O_3 + 35% N_2) increases from 0.6% at 2500° K to 3% at 50° K. The experimental data may be explained by assuming that the yield is parallel the thermodynamical equilibrium

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

the temperature of the explosion.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. М. Колесников

Исследование кинетики реакции гидрирования бензола и других аро матических углеводородов в проточной системе при повышенном и атмо сферном давлении в присутствии палладиевых катализаторов нанесенны на носители, проводилось А. В. Фростом с сотрудниками [1—6 Однако им не удалось теоретически вывести уравнение кинетики, которо было бы пригодно для объяснения опытных данных. Уравнение, удовлет ворительно описывающее процесс гидрогенизации бензола водородом н твердых контактах в проточных условиях, можно получить при помощ теории, разработанной Г. М. Панченковым [7, 8].

Общее уравнение кинетики для гетерогенной каталитической реакци имеет вид:

$$w = n_1 \frac{dx}{S_0 dl},$$

где w — скорость реакции; n_1 — число грамм-молекул исходного веществ поступающего в реактор; S_0 — площадь катализатора на единицу длин слоя по направлению потока; x — степень превращения; dl — элеме длины реакционной зоны.

Для большинства гетерогенных каталитических реакций скорость во никновения и исчезновения реагентов зависит от степени заполнения им поверхности; при определении поверхности, занятой реагирующими вещ ствами, пользуются обычно адсорбционной изотермой Лэнгмюра. Дл гетерогенной каталитической реакции, протекающей в кинетической о ласти, можно написать:

$$w = n_1 \frac{dx}{S_0 dl} = k' \prod_1^n \sigma_{A_i}^{\nu_i},$$

где k' — константа скорости реакции; ν_i — стехиометрические коэффицие ты; σ_{A_i} — поверхность, занятая реагентом A_i, на единице площади катал затора.

В данной работе выведено уравнение кинетики бимолекулярной необр тимой гетерогенной каталитической реакции и при помощи найденно уравнения обработаны опытные данные, взятые из работы [5], по гидрир ванию бензола водородом на палладиевых катализаторах.

Предположим, что реакция гидрирования бензола водородом прот кает по схеме:

$$A + \nu B \xrightarrow{k'} C,$$

где A — бензол, B — водород, C — циклогексан, k' — константа скорос реакции, ν — стехиометрической коэффициент. Пусть скорость, с котор будут реагировать вещества A и B, определится как

$$n_1 \frac{dx}{S_0 dl} = k' \sigma_A \sigma_B,$$

іе σ_A, σ_B — доли поверхности катализатора, занятые веществами A и B. олагая, что адсорбция мономолекулярная, запишем (4) в виде:

$$n_1 \frac{dx}{S_0 dl} = \frac{k' b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C)^2}, \tag{5}$$

іе b_A, b_B, b_C — адсорбционные коэффициенты, а p_A, p_B, p_C, — парциальные давления вещества A, B и C соответственно. Уравнение (5) имеет ид, неудобный для его дальнейших использований. Преобразуем его к, чтобы получить парциальные давления как функцию от x.

Если в реактор подается n_1 грамм-молекул вещества A и n_2 — грамолекул вещества B, то в сечении реактора, отвечающем степени превщения x на расстоянии l от начала реакционной зоны, получим слеующие количества реагентов:

$$\begin{aligned} &\text{A (бензол) } n_1 (1 - x); \\ &\text{B (водород) } n_1 (\gamma - \nu x); \\ &\text{C (циклогексан) } n_1 x, \end{aligned} \tag{6}$$

іе $\gamma = n_2/n_1$ есть отношение числа грамм-молекул водорода к числу олекул бензола. Общее число молекул веществ в этом сечении будет авно

$$\sum n = n_1 (1 + \gamma - \nu x). \tag{7}$$

ыразим парциальные давления в виде $f(x)$.

По закону Дальтона

$$\frac{p_{A_i}}{P} = \frac{n_i}{\Sigma n}. \tag{8}$$

— общее давление.

одставив (6) и (7) в (8), а (8) в (5), найдем,

$$n_1 \frac{dx}{S_0 dl} = \frac{k' b_A b_B P^2 (1 - x)(\gamma - \nu x)}{[1 + \gamma + b_A P + b_B P\gamma - (\nu + b_A P + b_B \nu P - b_C P) x]^2}. \tag{9}$$

бозначив через

$$\beta = \frac{\nu + b_A P + b_B \nu P - b_C P}{1 + \gamma + b_A P + b_B P\gamma}, \tag{9a}$$

$$k_1 = \frac{k' b_A b_B P^2 S_0}{(1 + \gamma + b_A P + b_B P\gamma)^2}, \tag{9б}$$

введя эти обозначения в (9), получим

$$n_1 \frac{dx}{dl} = \frac{k_1 (1 - x)(\gamma - \nu x)}{(1 - \beta x)^2}. \tag{10}$$

осле разделения переменных и интегрирования (10) имеем

$$\beta^2 x + \frac{\nu (\beta - 1)^2}{\nu - \gamma} \ln (1 - x) + \frac{(\beta\gamma - \nu)^2}{(\gamma - \nu)\nu} \ln \frac{\gamma - \nu x}{\gamma} = \frac{k_1 \nu}{n_1}, \tag{11}$$

іе $k_1 = kl$.

Уравнение (11) значительно упрощается из условия рассмотрения дсорбции реагирующих веществ.

1. Если водород адсорбируется так, что выполняется неравенство

$$\nu + b_A P - b_C P \ll b_B \nu P \gg 1 + \gamma + b_A P, \text{ то}$$

$$\beta = \frac{\nu}{\gamma}; \quad k_2' = \frac{k_1' b_A S_0 l}{b_B};$$

и тогда выражение (11) приобретает вид

$$\nu x + \gamma^2(\nu - \gamma)\ln(1 - x) = \frac{k_2}{n_1}, \quad (12)$$

при $\gamma = \nu$ получим

$$x = \frac{k_2}{n_1}. \quad (12_1)$$

2. Если адсорбция бензола намного превышает адсорбцию водорода и циклогексана, т. е.

$$\nu + b_A\nu P - b_C P \ll b_A P \gg 1 + \gamma + b_B P\gamma,$$

то

$$\beta = 1, \quad k_3 = \frac{k'_1 b_B S_0 l}{b_A},$$

и тогда из (11) получим

$$\frac{x}{\nu} + \frac{(\gamma - \nu)}{\nu^2}\ln\left(\frac{\gamma - \nu x}{\gamma}\right) = \frac{k_3}{n_1}, \quad (13)$$

а при $\gamma = \nu$ имеем

$$\frac{x}{\nu} = \frac{k_3''}{n_1}. \quad (13_1)$$

3. При условии слабой адсорбции всех веществ, т. е., когда

$$\nu \gg b_A P + b_B\nu P - b_C P \text{ и } 1 + \gamma \gg b_A P + b_B P\gamma,$$

$$\beta = \frac{\nu}{1 + \gamma} \text{ и } k_4 = \frac{k' b_A b_B P^2 S_0 l}{(1 + \gamma)^2}. \quad (13_2)$$

С учетом (13_2) из (11) получим после подстановки значений β и k_4:

$$\frac{\nu^2}{(1 + \gamma)^2}x + \frac{(\nu - \gamma - 1)^2\nu}{(1 + \gamma)(\nu - \gamma)}\ln(1 - x) + \frac{\nu^2}{(1 + \gamma)^2(\gamma - \nu)\nu}\ln\left(\frac{\gamma - \nu x}{\gamma}\right) = \frac{k_4}{n_1}; \quad (14)$$

при $\gamma = \nu$ решение уравнения (10) позволяет получить

$$\frac{\nu}{(1 + \gamma)^2}x + \frac{(\nu - 1 - \gamma)^2}{\nu(1 + \gamma)(1 - x)} + \frac{2(\nu - 1 - \gamma)}{(1 + \gamma)^2}\ln(1 - x) = \frac{k_4}{n_1}. \quad (14_1)$$

4. При условии сильной адсорбции всех участников реакции, когда

$$\nu \ll b_A P + b_B\nu P - b_C P \quad \text{и} \quad 1 + \gamma \ll b_A P + b_B P\gamma$$

$$\beta_1 = \frac{b_A P + b_B\nu P - b_C P}{b_A P + b_B\gamma P} \quad \text{и} \quad k_5 = \frac{k' b_A b_B S_0 l}{(b_A P + b_B P\gamma)^2},$$

из уравнения (11) получаем

$$\beta_1^2 x + \frac{\nu(\beta_1 - 1)^2}{\nu - \gamma}\ln(1 - x) + \frac{(\beta'\gamma - 1)^2}{(\gamma - \nu)\nu}\ln\frac{\gamma - \nu x}{\gamma} = \frac{k_5}{n_1}. \quad (15)$$

Для обработки опытных данных по гидрированию бензола водородом на палладиевых катализаторах, взятых из работы [5], нами были использованы выражения (12), (12_1), (13), (13_1), (14), (14_1) и (15). При этом оказалось, что удовлетворительное постоянство кажущихся констант скорости можно получить только по уравнениям (13) и (13_1). В табл. 1—4 приводятся значения кажущихся констант скоростей, рассчитанных по уравнениям (13) и (13_1), для реакции гидрирования бензола водородом на катализаторах, содержащих палладий (в вес. %), 1 — 1,41%; 2 — 1,03%; 3 — 0,49%; 4 — 0,18%. Катализатор приготовлялся нанесением палладия на силикагель. Опыты в работе [5] были проведены при 168° и атмосферном давлении.

При использовании уравнений (13) и (13_1) нами принималось $\nu = 3$.

адение кажущейся константы скорости объясняется тем, что выходы гидрованного продукта были вычислены с некоторой неточностью. Вероятое значение кажущейся константы скорости реакции должно быть около 5 *ммоль/см*^{3} · *час*.

Таблица 1

Значение кажущейся константы скорости реакции гидрирования бензола водородом на свежем катализаторе 1

Число *ммолей* бензола, подаваемого в реактор в час, n_1	$\gamma = \frac{n_2}{n_1}$	Степень превращения x, доли	Кажущаяся константа скорости реакции k_3, *ммоль/см*^{3}·*час*
11	0,8	0,238	6,25
11	1,0	0,288	6,02
11	1,4	0,371	4,43
11	1,6	0,405	3,97
11	1,7	0,442	4,04
11	2,5	0,518	2,49
11	3,0	0,547	2,01
		k_3 среднее = 4,18	

Нами проводилась обработка опытных данных, полученных в работе [5], по уравнениям (13) и (13_1) как для свежих катализаторов, так для «утомленных», т. е. уже проработавших некоторое время. В табл. 2 риводятся значения кажущихся констант скорости реакции гидрирования бензола водородом, рассчитанных для опытов, проводившихся на свеем и «утомленном» катализаторах. При этом видно, что уменьшение активности катализатора привело к снижению кажущейся константы скорости реакции гидрирования бензола водородом по сравнению со свежим катализатором в 1,5 раза.

Таблица 2

Зависимость степени превращения бензола на катализаторе 2 от объемной скорости

Число *ммолей* бензола, подаваемого в реактор в час, n_1	$\gamma = \frac{n_2}{n_1}$	Степень превращения x, доли	Кажущаяся константа скорости реакции k_3, *ммоль/см*^{3}·*час*
«Свежий» катализатор			
11	3,0	0,147	0,540
11	3,0	0,148	0,544
11	3,0	0,145	0,534
18	3,0	0,092	0,553
33	3,0	0,046	0,507
		k_3 средн. = 0,535	
«Утомленный» катализатор			
9	3,33	0,127	0,351
11	3,0	0,093	0,342
11	2,74	0,093	0,374
18	2,69	0,060	0,394
33	2,97	0,031	0,344
			k_3 средн. 0,361

Аналогичные расчеты были проведены и для опытов, полученных на све жем и «утомленном» катализаторах 3, которые приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Значение кажущейся константы скорости реакции гидрирования бензола водородом на катализаторе 3

Число *ммолей* бензола, подаваемого в реактор в час, n_1	$\gamma = \frac{n_2}{n_1}$	Степень превращения x, доли	Кажущаяся константа скорости реакции k_3, *ммоль/см³час*
«Свежий» катализатор			
9	3,0	0,075	0,0225
11	3,0	0,061	0,224
11	3,0	0,060	0,220
18	3,22	0,038	0,229
33	2,97	0,020	0,221
			k_3 средн. 0,223
«Утомленный» катализатор			
11	3,0	0,028	0,102
11	3,0	0,030	0,110
18	2,67	0,018	0,108
33	2,97	0,009	0,105
			k_3 средняя = 0,105

Активность «свежего» катализатора 3, содержащего палладий, почти в дв раза меньше, чем в «свежем» катализаторе 2, уменьшилась в 2,4 раза. Акти ность «утомленного» катализатора уменьшилась также в два раза, по сра нению со «свежим» у образца 3 и в 1,5 раза у образца 2, отсюда следует, чт катализатор, содержащий меньше палладия, утомляется сильнее.

В табл. 4 приводится значение кажущейся константы скорости, опре деленной для опытов, полученных на катализаторе 4.

Таблица 4

Кинетика гидрирования бензола водородом в присутствии «свежего» катализатора 4

Число *ммолей* бензола, подаваемого в реактор в час, n_1	$\gamma = \frac{n_2}{n_1}$	Степень превращения бензола x, доли	Кажущаяся константа скорости реакции k_3, *ммоль/см³час*
11	1,0	0,0354	0,398
14	3,3	0,0678	0,278
14	3,3	0,0678	0,278
18	1,6	0,0283	0,313
33	2,4	0,0179	0,247
33	3,3	0,0185	0,244
			k_3 среднее = 0,294

Из рассмотрения данных табл. 1—4 следует, что проведенные нами ра четы подтверждают пригодность уравнений (13) и (13_1) для обработк опытных данных по гидрированию бензола водородом в присутствии па ладиевых катализаторов, при осуществлении процесса в проточной си стеме. Установленная закономерность не изменяется с отравлением ил «утомлением» катализатора. Сравнение кажущихся констант скорост рассчитанных по уравнениям (13) и (13_1) для реакции гидрирования бе

ла водородом на катализаторах, содержащих различное количество палладия, показывает, что по мере уменьшения палладия в катализаторе кажущаяся константа скорости снижается. Таким образом наличие сведений по значениям кажущихся констант скоростей позволяет оценить активность катализатора и его поведение в условиях опыта.

Выводы

1. Выведено уравнение бимолекулярной необратимой гетерогенной каталитической реакции, и по найденному кинетическому уравнению обработаны опытные данные, приведенные в работе [5].
2. Показано, что адсорбция бензола на катализаторе велика и намного превышает адсорбцию водорода и циклогексана.
3. «Утомляемость» катализатора, содержащего меньший процент палладия, выше, чем катализатора с бо́льшим содержанием палладия. Это легко определяется из сравнения кажущихся констант скоростей реакции.
4. Проведенные выше рассуждения показывают возможность применимости представлений об однородности каталитической поверхности палладия в отношении ее действия на реакцию гидрирования бензола водородом.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила 8.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 4, 1168, 1934.
2. Д. П. Добычин, А. В. Фрост, Ж. физ. химии, 7, 742, 1936.
3. А. А. Введенский, Р. К. Добронравов, Ж. общ. химии, 16, 71, 1946.
4. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 18, 268, 1948.
5. В. М. Грязнов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3, 107, 1949; А. В. Фрост. Тр. по кинетике и катализу, Изд-во АН СССР, Москва, 1956, стр. 86.
6. В. М. Грязнов, С. С. Юфит, А. В. Фрост. Вестн. МГУ, № 6, 35, 1950.
7. Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 22, 209, 1948; 26, 454, 1952; Уч. зап. МГУ, вып. 174, 53, 1955.
8. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, Сб. Межвузовского совещания, Переработка нефти, Гостоптехиздат, Москва, 1958, стр. 39.

DERIVATION OF AN EQUATION FOR THE KINETICS OF HYDROGENATION OF BENZENE BY HYDROGEN IN THE PRESENCE OF PALLADIUM CATALYSTS

I. M. Kolesnikov (Moscow)

Summary

An equation has been derived for an irreversible bimolecular heterogeneous catalytic reaction and has been applied to the experimental results presented in [5] on the hydrogenation of benzene by hydrogen in a flow system in the presence of palladium catalysts. The adsorption of benzene on the catalyst has been shown to be considerable, greatly exceeding that of hydrogen and cyclohexane. The «fatiguability» of the catalyst containing a small per cent of palladium is higher than that with a large percentage. This is easily seen from a comparison of the apparent reaction constants. A discussion has shown the applicability of the concept as to uniformity of the catalytic surface of palladium with respect to the hydrogenation of benzene by hydrogen

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТНЫХ ФОРМ СОЛЕЙ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Б. Ф. Марков и Н. Х. Туманова

Во многих случаях, как известно, из водного раствора соль выкристал лизовывается в виде различных кристаллогидратов в зависимости о температуры и состава раствора. Температуре, разграничивающей об ласти выпадения различных кристаллогидратов, на линии насыщени отвечает особая точка, которая одновременно является температуро превращения кристаллогидратов.

Следует допустить, что растворы, примыкающие к областям выпаде ния кристаллогидратов, будут иметь существенно различные свойства Среди различных свойств растворов солей структура раствора являетс главным, поскольку ею обусловлены многие физико-химические свой ства раствора. Структурные данные о водных растворах солей были по лучены, преимущественно, при их рентгенографическом исследовани Рентгенографические исследования разбавленных растворов привел к выводу, что таким растворам свойственна структура воды, хотя раство ренная соль вносит некоторые искажения структуры растворителя.

Структура же концентрированных и в том числе насыщенных растворо имитирует структуру кристаллогидрата, выделяющегося из насыще ного раствора [1, 2]. Например, по А. Ф. Скрышевскому [3]... «Координ ционное число иона лития и радиус координационной сферы в распла ленных кристаллогидратах $LiCl \cdot 2H_2O$ и $LiCl \cdot 3H_2O$ близки к соответс ющим элементам в твердых кристаллогидратах».

Следовательно, по структурному признаку жидкие растворы в сист ме вода — соль можно разбить на три области: область структуры вод область структуры кристаллогидратов и промежуточная, где имеет мес наложение этих структур (рис. 1). Примером последней служат раствор эвтектического состава, в особенности вблизи выпадения твердой эвте тики. При этих составах наблюдается резкое изменение в свойствах раств ра. М. А. Клочко [4] обнаружил, что для систем вода — кристаллогидр максимум удельной электропроводности располагается при эвтектическ составе раствора. На этот же состав приходятся изломы изотерм вязкост удельного веса и теплоемкости [5, 6].

Поскольку структура концентрированных растворов солей отвеча структуре кристаллогидратов, то следует ожидать изменения структу раствора с ростом температуры; при этом температура превращения кр сталлогидратов одновременно должна быть границей, разделяющей ко центрированные растворы различной структуры. В соответствии с эт вероятно, что политермы какого-либо физико-химического свойства буд иметь особые точки (или участки), приблизительно отвечающие темпер туре превращения в твердой фазе.

С повышением температуры одна гидратная форма соли будет заменят ся другой гидратной формой; при этом переход будет происходить в от сительно узком температурном интервале.

Для обнаружения превращения гидратных форм солей в растворе пр годно измерение электропроводности, поскольку перестройка гидратн оболочки ионов вызывает изменение их подвижности.

В данной статье приводятся результаты измерения электропроводности онцентрированных растворов солей в дополнение к ранее опубликованым данным [7], которые подтверждают высказанные выше предположения.

Экспериментальная часть

Измерение электропроводности растворов производилось в широком емпературном интервале для составов, расположенных вблизи тройной очки (раствор — кристаллогидрат I — кристаллогидрат II). Для расшиения диапазона температуры в ряде случаев измерялась электропроводость пересыщенных растворов.

Для приготовления растворов применялись химически чистые соли, ополнительно перекристаллизованные. Насыщенный при определенной емпературе раствор заливался в чейку, которая находилась в термотате при несколько повышенной емпературе. Электропроводность измерялась приблизительно через один радус, при этом раствор каждый аз термостатировался в течение 0 мин.

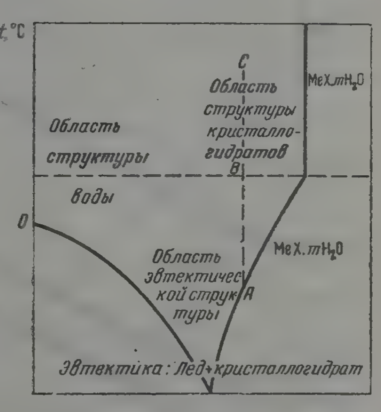


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы вода — соль

Раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 25,3 и 35°. Io диаграмме растворимости [8] шестиводный кристаллогидрат при 47,5° ревращается в четырехводный, который переходит в двухводный при 56,5°. Образование четырехводного кристаллогидрата, однако, не подтверждено измерениями давления иссоциации кристаллогидратов [8], ем самым является сомнительным уществование $CoCl_2 \cdot 4H_2O$. Политерм лектропроводности (кривая *1* рис. 2)* представляется двумя прямыми, асположенными под углом друг к другу и пересекающимися приблизиельно при 48°; при 56,5° не наблюдается изменения температурного коэфициента электропроводности. Следовательно, в растворе реализуется ереход гидратных форм, отвечающий превращению кристаллогидрата $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в $CoCl_2 \cdot 2H_2O$.

Несомненно, нельзя отождествлять гидратные формы солей в растворе соответствующими кристаллогидратами. Как известно, кристаллогидраы $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ различаются по цвету: первый из них розоый, второй — фиолетового цвета. Примечателен тот факт, что изменение краски раствора с ростом температуры происходит в этой же последоваельности от розового к фиолетовому и, наконец, синему. Изменение окраки раствора при нагревании является ярким качественным подтверждеием перехода гидратных форм соли в растворе [9].

На рис. 2 нанесены политермы электропроводности растворов $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, полученные насыщением при 25 и 30° (кривые *3* и *2* соответственно). этих случаях изломы на политерме выражены слабее, а точка пересечеия несколько смещается в сторону более низкой температуры, что следует риписать влиянию воды с разбавлением.

Раствор $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, насыщенный при 20 и 30°. Io диаграмме растворимости [10] семиводный кристаллогидрат при 34°

---

* Величина кружков на рисунках примерно отвечает точности измерения электропроводности (= 0,3%).

превращается в безводную соль. Ранее [7] было найдено, что для раствора, полученного насыщением при 22°, этот переход отображается изгибом на политерме электропроводности, приблизительно при температуре превращения. Повторные измерения с растворами, насыщенными при 20 и 30°, подтвердили прежний результат. Как и в предыдущей системе, по мере приближения к тройной точке превращение гидратных форм все более четко отображается на политерме электропроводности.

Раствор $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, насыщенный при 22, 25 и 30°. По диаграмме растворимости $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ обезвоживается при 32,4°

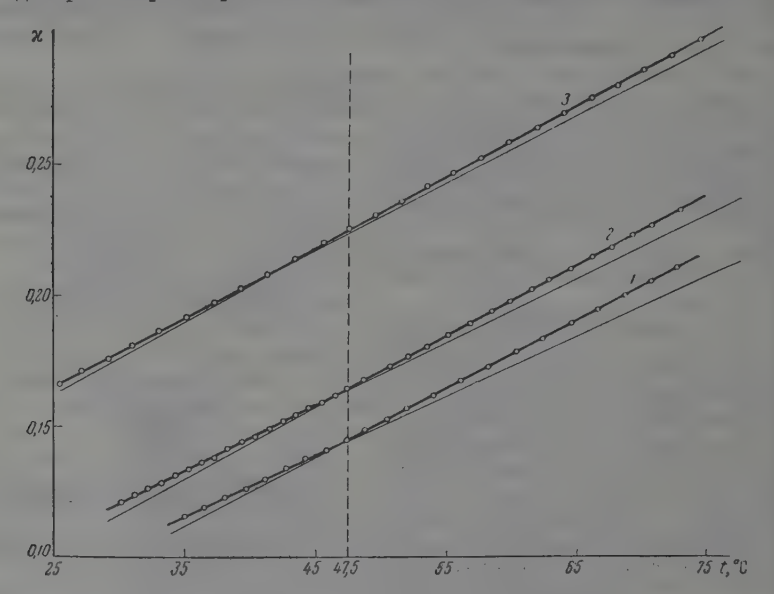


Рис. 2. Зависимость электропроводности от температуры: 1 — раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 35°; 2 — при 30°; 3 — при 25°

[11]. Политерма электропроводности для раствора, насыщенного при 22° имеет четко выраженный излом при 32—32,5°, как видно на рис. 3. Для растворов, насыщенных при 25 и 30°, политермы электропроводности имеют аналогичный вид; также по мере приближения к тройной точке излом политермы становится все более выраженным.

Раствор $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, насыщенный при 33°. По диаграмме растворимости десятиводной кристаллогидрат превращается в семиводный при 31,7°, а последний в одноводный при 35,4° ([11], стр 670). Оба эти перехода отобразились на политерме электропроводности раствора, насыщенного при 33°, в виде двух перегибов, приходящихся приблизительно на 31 и 35° (рис. 4). В предыдущем исследовании [7] перегиб изотермы электропроводности был обнаружен при 35° для раствора, насыщенного при 22°.

Раствор $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 23,5°. По диаграмме растворимости $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ переходит в $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ при 24,5° ([11], стр. 657). Поскольку насыщение раствора производилось вблизи тройной точки, часть измерений электропроводности выполнена для пересыщенных растворов, легко получаемых в этом случае. Политерма электропроводности состоит из двух отрезков, пересекающихся при 24,5°, что отвечает также температуре превращения кристаллогидратов (рис. 5).

Раствор $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, насыщенный при 28°. По диаграм-
е растворимости ([11], стр. 664) $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ переходит в $LiNO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ри 29,6°. Политермы электропроводности раствора, насыщенного при 8°, претерпевают излом приблизительно при температуре перехода кри-таллогидратов (рис. 6).

Раствор $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, насыщенный при 30°. По иаграмме растворимости ([11], стр. 683) четырехводный кристаллогидрат ри 31,3° превращается в безвод-ую соль. По прежним измере-иям [7] на политерме электро-роводности раствора, получен-ого насыщением при 20°, на-людается четкий излом при 31°. змерения с раствором, получен-ым насыщением при 30°, т. е. близи тройной точки, подтвер-или переход гидратных форм оли в растворе.

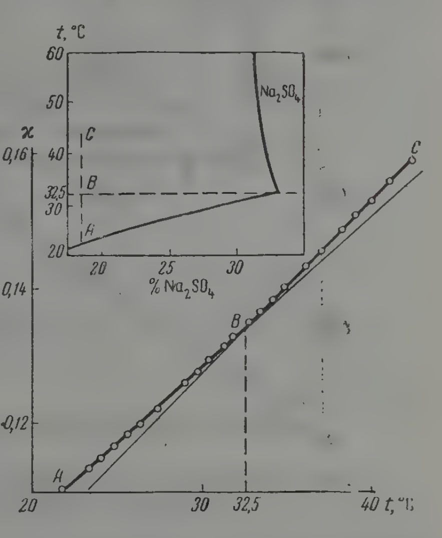


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры. Раствор $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, насыщенный при 22°

Раствор $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, асыщенный при 38°. о диаграмме растворимости 11], стр. 644) четырехводный ристаллогидрат превращается в дноводный при 42°. В растворе, олученном насыщением при 38°, тому переходу соответствует из-ом политермы электропровод-ости.

Раствор $NaBr \cdot 2H_2O$, на-ыщенный при 49°. По иаграмме растворимости ([11], тр. 670) двухводный кристалло-идрат при 50,7° превращается в безводную соль. Соответствующий ереход гидратных форм в растворе проявляется в изгибе политермы лектропроводности, когда раствор получен насыщением при 20° [7] или ри 49°, т. е. вблизи тройной точки.

Раствор $NaJ \cdot 2H_2O$, насыщенный при 63°. По диаграм-е растворимости ([11], стр. 673) двухводный кристаллогидрат превра-ается при 65° в безводную соль. Политерма электропроводности для рас-вора, полученного насыщением при 65°, имеет перегиб при 65—66° (рис. 7), видетельствуя о превращении гидратных форм в растворе.

Раствор $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$, насыщенный при 66°. По иаграмме растворимости ([11], стр. 670) четырехводный кристаллогидрат ри 68° превращается в безводную соль. Соответствующий переход гидрат-ых форм в растворе проявляется в хорошо выраженном изгибе политермы лектропроводности раствора, полученного насыщением как при 50° 7], так и при 66°, т. е. вблизи тройной точки.

Раствор $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, насыщенный при 22°. По диа-рамме растворимости пятиводный кристаллогидрат превращается в од-оводный при 25° [12]. Изгиб политермы электропроводности раствора, олученного насыщением при 22°, также приходится на 25°.

Раствор $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 65°. По диаграм-е растворимости ([11], стр. 687) шестиводный кристаллогидрат превра-ается в одноводный при 70°. Этот переход отображается в растворе тем, то политерма электропроводности состоит из двух прямых, расположен-ых под углом и пересекающихся приблизительно при 70° (рис. 8).

Раствор $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, насыщенный при 59°. По

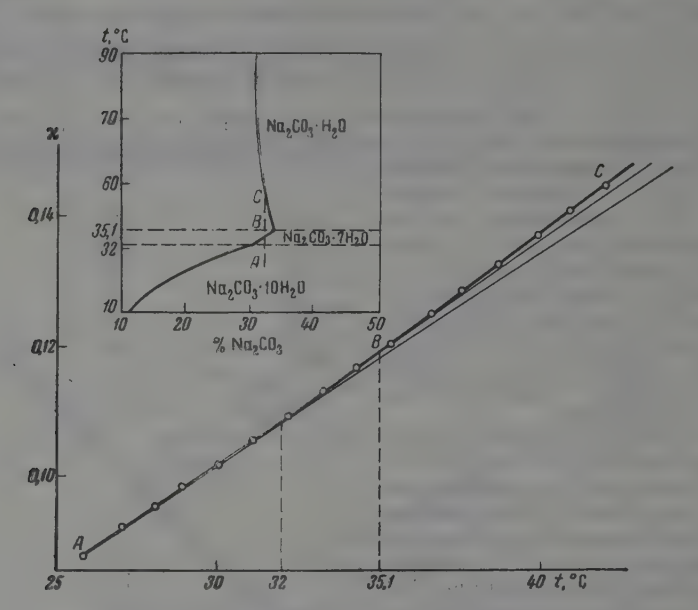


Рис. 4. Зависимость электропроводности от температуры. Раствор $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, насыщенный при 33°

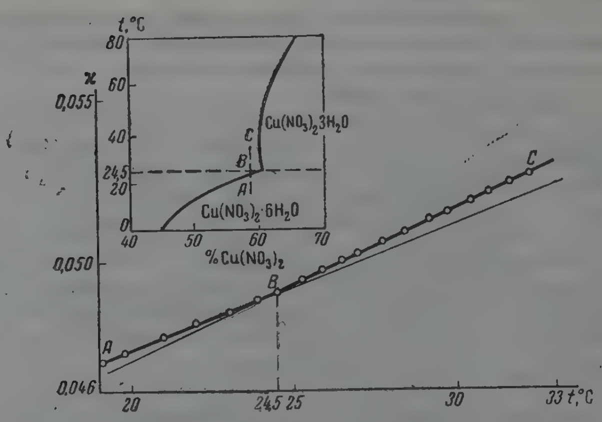


Рис. 5. Зависимость электропроводности от температуры. Раствор $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 23,5°

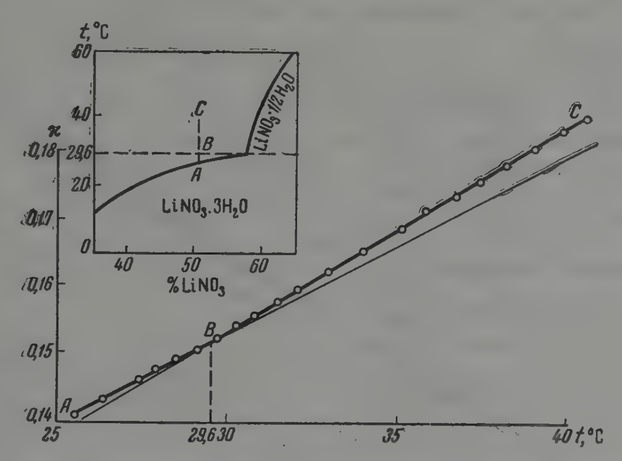


Рис. 6. Зависимость электропроводности от температуры. Раствор $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, насыщенный при 28°

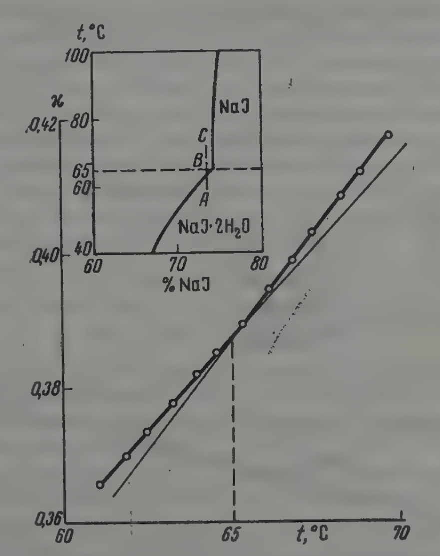


Рис. 7. Зависимость электропроводности от температуры. Раствор $NaJ \cdot 2H_2O$, насыщенный при 63°

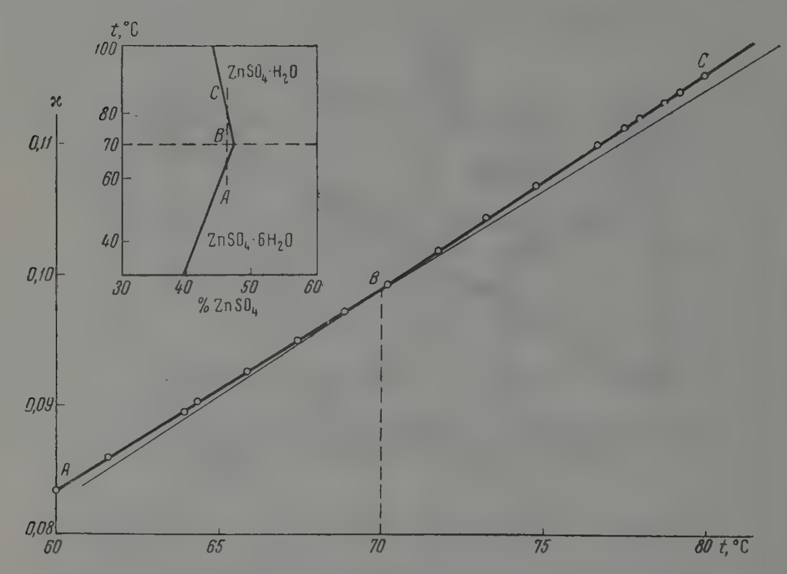


Рис. 8. Зависимость электропроводности от температуры. Раствор $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 65°

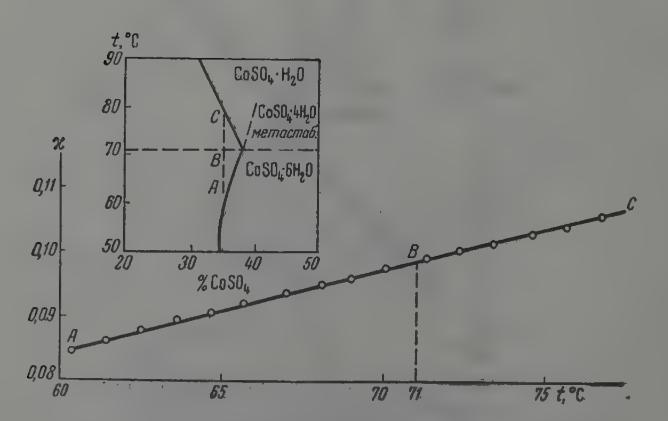


Рис. 9. Зависимость электропроводности от температуры Раствор $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 60°

аграмме растворимости ([11], стр. 669) десятиводный кристаллогидрат евращается в пятиводный при 60°. Переход соответствующих гидратных рм в растворе по политерме электропроводности происходит приблизи-льно при той же температуре.

Раствор $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, насыщенный при 60°. В преды-щей работе [7] при изучении растворов сульфата магния было обнару-ено, что переход кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ в $MgSO_4 \cdot H_2O$, происхо-щий при 68°, не отображается на политерме электропроводности: все чки от 50 до 90° строго укладывались на одну прямую. Этот факт, на-дящийся, казалось бы, в полном противоречии со всем остальным экс-риментальным материалом, объясняется тем, что кристаллогидрат $gSO_4 \cdot 6H_2O$ может находиться в метастабильном состоянии выше 68°. связи с этим гидратная форма в растворе, устойчивая ниже 68°, будет храняться и при более высоких температурах.

Аналогичная картина наблюдалась в случае сульфата кобальта. Пе-ходу стабильных форм кристаллогидратов $CoSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow CoSO_4 \cdot H_2O$ политерме электропроводности раствора не отвечают какие-либо осо-е точки (рис. 9), поскольку и в этом случае возможна реализация мета-абильных состояний гидратных форм соли в растворе.

Приведенный выше экспериментальный материал доказывает, что руктурные изменения в растворе происходят не только при изменении нцентрации, но и при изменении температуры, и подтверждает принцип руктурного соответствия сосуществующих фаз, поскольку структурные евращения в твердой фазе находят отображение в растворе.

Выводы

1. Превращению одного кристаллогидрата соли в другой или в безвод-ю соль, происходящему в твердой фазе при повышении температуры, вечают переходы гидратных форм солей в концентрационных растворах иблизительно при той же температуре превращения. Эти переходы про-ляются в изменении температурной зависимости электропроводности. литерма электропроводности состоит из двух прямых, расположенных д углом и соединенных коротким криволинейным участком. Точка пе-сечения прямых (экстраполяция) близко совпадает с температурой пре-ащения в твердой фазе. Эта закономерность установлена для концентри-ванных растворов следующих солей:

$Cl_2 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $NaBr \cdot 2H_2O$, $NaJ \cdot 2H_2O$, $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

2. При переходе к менее концентрированным растворам, т. е. при уда-нии от тройной точки (раствор — кристаллогидрат I — кристаллогид-т II) эффект превращения гидратных форм все слабее проявляется на литерме электропроводности.

3. Для растворов $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ политермы электропро-дности представляют прямые линии, что свидетельствует об отсутствии евращений гидратных форм в растворе. Последнее объясняется сохра-нием высших гидратов в метастабильной форме при повышенных тем-атурах.

4. На ряде примеров показано, что при переходе в области пересыщен-х растворов не происходит изменения температурного коэффициента ктропроводности. Это дало возможность провести измерения электро-оводности в более широком температурном интервале у растворов, по-енных насыщением вблизи тройной точки.

Академия наук УССР
Институт общей
и неорганической химии

Поступила
10.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Beck, Phys. Z., 40, 474, 1939.
2. J. P. Mathien, M. Lonnsbury. C. R., 229, 1315, 1949.
3. А. Ф. Скрышевский, Сборник «Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии, Изд-во Киевск. гос. ун-та, Киев, 1954.
4. М. А. Клочко. Докл. АН СССР, 82, 261, 1952.
5. Н. В. Гевелинг, Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 9, 63 1936.
6. В. И. Николаев и И. С. Катык, Ж. общ. химии, 9, 1611, 1939.
7. Б. Ф. Марков, Укр. хим. ж., 23, 706, 1957.
8. Landolt-Börnstein, т. I, стр. 648, III доп. том, стр. 493.
9. М. С. Вревский, Работы по теории растворов, Изд-во АН СССР, Москва – Ленинград, 1953.
10. Landolt-Börnstein, II доп. том, стр. 365.
11. Landolt-Börnstein том I, стр. 675.
12. Landolt-Börnstein III доп. том, стр. 508.

INVESTIGATION OF THE TRANSFORMATIONS OF THE HYDRATE FORMS OF SALTS IN SOLUTION BY THE ELECTROCONDUCTIVITY METHOD

B. F. Markov and ***N. Kh. Tumanova*** *(Kiev)*

Summary

The transformation of one crystal hydrate of a salt into another or into the anhydro form that takes place in the solid phase on raising the temperature corresponds in co centrated solutions to transitions of the hydrate forms of the salts. The transitions a manifested in the staggered changes in the temperature coefficients of electroconduct vity of the solutions. The electroconductivity polytherm comprises two straight lines an angle to each other, joined by a short curvilinear section. The point of intersecti of the lines is situated at a temperature approaching that of the transformation temper ture of the solid phase. This effect has been revealed in the concentrated solutions many salts forming crystal hydrates. Electroconductivity measurements of solutions magnesium and cobalt sulfates do not yield any indication as to transitions of the hydrat in solution, which is explained by preservation of the higher hydrates at elevated temp ratures in the metastable state.

The data confirm the principle of structural correspondence between coexisti phases, inasmuch as structural transformations in the solid phase are reflected in the s lution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

X. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ОСНОВАНИЙ В АЦЕТОНЕ 90%-НОЙ СМЕСИ АЦЕТОНА С ВОДОЙ

Н. А. Измайлов и Т. В. Можарова

Изучение силы оснований в неводных растворителях представляет терес в связи с общей проблемой влияния растворителей на диссоциацию ектролитов в растворе. Вопрос о силе оснований и зависимости от ойств растворителя и растворенного вещества интересен не только с оретической точки зрения, но имеет существенное практическое значе- е.

Последние годы характеризуются все более широким использованием водных сред в аналитической практике. Выяснение характера влияния створителей на силу оснований даст возможность рационально подхо- ть к выбору растворителей для решения тех или иных аналитических дач.

Однако, в то время как в литературе имеется большое число экспери- нтальных исследований констант диссоциации кислот в различных рас- орителях, константы диссоциации оснований в неводных средах изу- ны сравнительно мало.

Одним из нас [1] было показано, что диссоциация оснований должна ссматриваться по схеме, аналогичной схеме диссоциации кислот. Про- сс диссоциации оснований происходит в несколько стадий. Первичной адией процесса является образование продукта присоединения между олекулами основания и растворителем:

$$\mathrm{B} + n\mathrm{M} \rightleftarrows \mathrm{BM}_n. \quad (1)$$

од влиянием дальнейшей сольватации продукт присоединения дис- оциирует на ионы:

$$\mathrm{BM}_n + m\mathrm{M} \rightleftarrows \mathrm{BH}^+_{\text{сол}} + (\mathrm{M}-\mathrm{H})^-_{\text{сол}}. \quad (2)$$

средах с низкой диэлектрической постоянной образовавшиеся ионы ас- оциируют в ионные двойники:

$$\mathrm{BH}^+_{\text{сол}} + (\mathrm{M}-\mathrm{H})^-_{\text{сол}} \rightleftarrows \mathrm{BH}^+_{\text{сол}}(\mathrm{M}-\mathrm{H})^-_{\text{сол}}. \quad (3)$$

пользу такого механизма диссоциации свидетельствуют многочисленные анные об образовании продуктов присоединения молекул оснований с астворителями.

Наличие молекулярных комплексов оснований с растворителями уста- овлено многими методами физико-химического анализа и оптическими сследованиями.

Большое число работ посвящено взаимодействию оснований со спирта- и [2, 3] и кислыми растворителями [4, 5]. В ряде исследований установ- ено также образование продуктов присоединения с несодержащими ги- роксил растворителями: ацетоном [6], хлороформом [7], нитробензо- ом [8].

Оптическое изучение взаимодействия аминов с растворителями пок зывает, что в большинстве случаев образование молекулярных комплекс обязано водородным связям.

Согласно квантово-механической теории водородной связи, развит Н. Д. Соколовым [9], процесс перехода протона всегда имеет своей перв стадией образование водородного мостика. Возникновение межмолекуля ной водородной связи приводит к снижению потенциального барьера реа ции, что облегчает переход протона от молекулы растворителя к осн ванию.

Величины констант ассоциации для межмолекулярных комплексо определенные различными авторами, показывают, что во многих случая амины в растворах находятся в основном в виде неионизированных пр дуктов присоединения. Как уже указывалось выше, образовавшиеся результате диссоциации ионы находятся в равновесии с недиссоциирова ными молекулами и ионными парами.

Одновременное присутствие в растворе продуктов присоединени образованных за счет водородных связей, и ионных пар было показа Барроу [10] для смесей пиридина с карбоновыми кислотами. Сопоставля инфракрасные спектры поглощения пиридина в четыреххлористом угл роде, хлороформе и бутаноле и его смесей с карбоновыми кислотами хлороформе, он пришел к выводу о существовании для карбоновых кисл промежуточной силы равновесия, характеризующего непосредственн превращение продукта присоединения в ионную пару.

Обычная константа диссоциации оснований на ионы, равная отношени произведения активности ионов к активности недиссоциированного вещес ва, должна зависеть от констант всех перечисленных выше равновесий [11

$$K_{об} = \frac{a^{*}_{BH^{+}} a^{*}_{(M-H)^{-}}}{a^{*}_{B} + a^{*}_{BM_n} + a^{*}_{BH^{+}(M-H)^{-}}} = \frac{K_{дисс}}{1 + K^{*}_{нест} + K_{пр}}; \quad (4$$

в этом уравнении:

$$K_{дисс} = \frac{a^{*}_{BH^{+}} a^{*}_{(M-H)^{-}}}{a_{BM_n}}; \quad K^{*}_{нест} = \frac{a^{*}_{B}}{a_{BM_n}}; \quad K_{пр} = \frac{a^{*}_{BH^{+}(M-H)^{-}}}{a^{*}_{BM_n}}.$$

Отдельные элементы рассмотренной схемы диссоциации оснований был позднее предложены рядом иностранных авторов. Однако Берг и Паттер сон [12] не учли образование в растворе ионных пар наряду с продуктам присоединения. Кольтгоф и Брукенштейн [13] не приняли во внимани образование недиссоциированных продуктов присоединения. Предложен ное последними авторами уравнение, записанное в принятых нами обозна чениях, имеет следующий вид:

$$K_{об} = \frac{K_{дисс}}{1 + K_{пр}}.$$

Очевидно, это уравнение является частным случаем более общего урав нения (4) при условии, что $K^{*}_{нест} = 0$.

На основании рассмотренной схемы диссоциации Н. А. Измайловы [14] было получено уравнение, отражающее зависимость силы основа ний от свойств растворителя и растворенного вещества:

$$K_{об} = \frac{K_{B}}{K_{BM}} \frac{a^{*}_{M} \gamma'_{0BM_n}}{(1 + K^{*}_{нест} + K_{пр})} \cdot e^{\Sigma A_x/RT}; \quad (5$$

котором K_B — константа собственной основности основания в вакууме; K'_{BM} — константа основности лиат-иона; $\gamma'_{0BM_n} = K_{\text{нест}} e^{A_{K_B}/RT}$ — коэффициент активности недиссоциированных молекул основания, A_{K_B} — свободная энергия конденсации основания;

$$\Sigma A_x = \Sigma \frac{z^2 e^2 N}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right) + \frac{\Sigma A_C}{RT}$$

— сумма химических энергий сольватации ионов, в том числе и лиат-иона.

Из приведенного уравнения следует, что способность оснований к диссоциации возрастает с увеличением разницы в величинах собственной основности основания и лиат-иона, с увеличение $K^*_{\text{н}}$ и уменьшением $K_{\text{пр}}$, т. е. с увеличением степени превращения вещества в продукт присоединения и уменьшением ассоциации ионов, а также с увеличением энергии сольватации ионов и диэлектрической постоянной растворителя.

Уравнение (5) может быть записано в сокращенном виде следующим образом:

$$K_{\text{об}} = \frac{K_B}{K'_{BM}} a^*_M e^{\frac{\Sigma A_x}{RT} - \frac{A_{\text{мол}}}{RT}}, \qquad (6)$$

$$A_{\text{мол}} = -RT \ln \frac{K^*_{\text{нест}}}{1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}} + A_{K_B}$$

— свободная энергия растворения молекул основания при переносе из вакуума в данную среду. Очевидно, что величина $A_{\text{мол}}$ определяется свободной энергией конденсации основания, энергией образования продукта присоединения BM_n и степенью превращения молекул B в продукт присоединения и в ионную пару. Для характеристики силы оснований в литературе обычно пользуются экспериментально определяемыми кислотными константами K_A, характеризующими равновесие:

$$BH^+ + M \rightleftarrows MH^+ + B.$$

Константа диссоциации оснований и его кислотная константа, т. е. константа сопряженной ему катионной кислоты, связаны между собой через ионное произведение среды:

$$pK_{\text{осн}} = pi - pK_A. \qquad (7)$$

Выражение для кислотной константы диссоциации основания может быть получено из сопоставления реакций диссоциации основания и растворителя в вакууме:

$$K_A = \frac{K'_{BM} \cdot a^*_M (1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})}{K_B \cdot \gamma'_{0BM_n}} e^{-\frac{A_{x\,MH^+} - A_{x\,BH^+}}{RT}} \qquad (8)$$

Изменение силы оснований при переходе от неводного растворителя к воде, обычно выбираемой в качестве стандарта, определяется следую-

щими уравнениями:

$$\Delta pK_{осн} = \lg K'_r - \lg \frac{a^*_M}{a^*_{H_2O}} - \lg \frac{K^*_{нест\,M}}{K^*_{нест\,H_2O}} +$$

$$+ \lg \frac{(1 + K^*_{нест} + K_{пр})_M}{(1 + K^*_{нест} + K_{пр})_{H_2O}} + \frac{e^2z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta\Sigma A_c}{2{,}3RT} =$$

$$= \Delta\left(\lg K_{BM} - \frac{\Sigma A_x}{RT}\right) + \frac{\Delta A_{мол}}{2{,}3\,RT} = 2\lg \gamma_{0\,ионов} - \lg \gamma_{0\,молекул}\,, \quad (9)$$

где $K'_r = K_{BM}/K_{BH_2O}$ — константа обмена протона между ионами лиат[а] по реакции:

$$M + H_3O^+ \rightleftarrows MH^+ + H_2O;$$

$$\lg \gamma_{0\,ионов} = \frac{1}{2}\lg K'_r - \frac{1}{2}\lg \frac{a^*_M}{a^*_{H_2O}} + \frac{1}{2}\sum\frac{e^2z^2}{4{,}6\,kTr_i}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta\Sigma A_c}{4{,}6\,kT};$$

$$\lg \gamma_{0\,молекул} = \lg \frac{K^*_{нест\,M}}{K^*_{нест\,H_2O}} - \lg \frac{(1 + K^*_{нест} + K_{пр})_M}{(1 + K^*_{нест} + K_{пр})_{H_2O}}\,.$$

Уравнение (9) показывает, что изменение силы оснований под влияние[м] растворителей определяется разностью в химических энергиях сольвата[-] ции ионов и молекул, причем энергия сольватации ионов включает и изм[е]нение энергии протонного сродства лиат-ионов. Приведенные уравнени[я] аналогичны соответствующим уравнениям для кислот. Поэтому естествен[-] но предположить, что растворители будут оказывать на основания ди[ф-] ференцирующее действие, подобное их действию на кислоты. Как извес[т-] но, дифференцирующее действие заключается в том, что под влиянием ра[с-] творителей изменяется относительная сила оснований разных природны[х] групп. Такое дифференцирование является результатом различного вза[и-] модействия растворителей разной природы с недиссоциированными м[о-] лекулами оснований и с образовавшимися при их диссоциации ионам[и].

Причины дифференцирующего действия могут быть выяснены, есл[и] воспользоваться выражением для относительных констант диссоциаци[и]. При этом необходимо иметь в виду, что диссоциация всех оснований в да[н-] ном растворителе приводит к образованию одного и того же аниона [—] иона лиата. Поэтому

$$pK_{отн} = \lg\frac{K_2}{K_1} = \lg\frac{K_{B_2}}{K_{B_1}} + \frac{A_{x\,B_2H^+} - A_{x\,B_1H^+}}{2{,}3RT} - \frac{A_{мол.\,2} - A_{мол.\,1}}{2{,}3RT}\,. \quad (1[0])$$

Первый член в уравнении (10) представляет отношение собственных ко[н-] стант диссоциации оснований в вакууме и не зависит от растворител[я]. Следовательно, дифференцирующее действие растворителей на силу о[с-] нований является следствием различия в энергиях сольватации ионо[в] ΔA_x и молекул $\Delta A_{мол}$ для оснований разных групп при переходе от одно[го] растворителя к другому.

Константы диссоциации ряда органических оснований были определ[е-] ны разными методами в спиртах [15, 16], уксусной [17] и муравьин[ой] [18] кислотах, смесях ацетона [19] и диоксана [20] с водой, в некоторы[х] непротолитических растворителях [21, 22]. Анализ имеющихся в литер[а-] туре данных показывает, что растворители, дифференцирующие силу ки[с-] лот, дифференцируют, хотя и в меньшей степени, силу оснований. К с[о-] жалению, в большинстве исследований данные ограничиваются одно[й-] двумя группами оснований. Поэтому этих данных недостаточно, особен[но] для типичных дифференцирующих растворителей, чтобы сделать в[ы-] воды о характере и величине их дифференцирующего действия. Мож[но]

жидать, что в растворителях, обладающих наиболее сильным дифференцирующим действием по отношению к кислотам, соотношение в силе оснований разных природных групп будет заметно изменяться. На это же казывают и данные Принга [19] о константах диссоциации ряда оснований в 50%- и 90%-ном ацетоне.

В связи с этим мы прежде всего решили исследовать влияние ацетона 90%-ной смеси ацетона с водой на силу оснований разной природы.

В качестве объектов исследования были выбраны первичные и третичные ароматические амины, пиридиновые основания и алкалоиды, производные изохинолина. Ацетон и основания были очищены обычными методами; чистота их контролировалась по температурам кипения и плавления. Перед измерениями анилин и его производные перегонялись под вакуумом. При этом мы получали бесцветные вещества.

Константы диссоциации оснований были определены на основании измерения электродвижущей силы цепи с переносом следующего типа с двумя стеклянными электродами из стекла Дола:

$$\text{стеклянный электрод}\left|\begin{matrix} B_0 & m \\ B_0\cdot HCl & m \end{matrix}\right|\left|\begin{matrix} B_x & m \\ B_x\cdot HCl & m \end{matrix}\right|\text{стеклянный электрод}$$

Контакт между полуэлементами осуществлялся через шлиф. Выбор стеклянных электродов в качестве индикаторных был обусловлен тем, что ни водородный, ни хингидронный электроды не дают устойчивого потенциала растворах аминов, как это следует из работы [19].

Возможность использования стеклянного электрода для измерения активности водородных ионов в неводных средах была показана ранее . А. Измайловым с сотрудниками [23]. При построении нами калибровочных кривых стеклянных электродов в 90%-ном ацетоне оказалось, что исследуемой области pH соответствуют прямолинейные участки калибровочных кривых.

Для проверки работы стеклянных электродов в чистом ацетоне мы определили известные из литературы константы диссоциации бензойной и салициловой кислот. Полученные нами константы совпали с литературными данными с точностью до 0,1 pK. Преимущество использованной нами цепи заключается в отсутствие фазовых границ и, следовательно, фазового потенциала. Кроме того, подвижности большинства органических катионов близки между собой; поэтому величина диффузионного потенциала невелика, и ею можно пренебречь. Электродвижущая сила исследуемой цепи определяется выражением:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln a_{H^+_{ст}} - \frac{RT}{nF}\ln a_{H^+_x}$$

или

$$E = 0{,}059\left(\lg K_{A_{ст}} + \lg\frac{a_{BH^+_{ст}}}{a_{B_{ст}}} - \lg K_{A_x} - \lg\frac{a_{BH^+_x}}{a_{B_x}}\right),$$

где $K_{A_{ст}}$ и K_{A_x} — константы диссоциации катионных кислот, сопряженных стандартному и исследуемому основаниям. Концентрации оснований и их солей равны в обоих полуэлементах. Если константы диссоциации измеряемых пар оснований не отличаются более чем на 1—2 единицы pK, то ионные силы растворов оснований практически одинаковы. При этом условии отношение коэффициентов активностей

$$\frac{\gamma_{BH^+_{ст}}}{\gamma_{B_{ст}}} \Big/ \frac{\gamma_{BH^+_x}}{\gamma_{B_x}}$$

близко к единице. Для полунейтрализованных растворов слабых основани электродвижущая сила цепи непосредственно даст величину относительно константы диссоциации:

$$\frac{E}{0{,}059} = \mathrm{pK}_{A_x} - \mathrm{pK}_{A_{ст}}. \quad (1$$

При измерении одна половина сосуда заполнялась полунейтрализованны раствором стандартного основания, а другая — исследуемого основания Для нейтрализации использовался раствор хлористого водорода в ацетон или пикриновая кислота.

Растворы готовились непосредственно перед измерениями, так как дл многих оснований при стоянии они темнели. Измерения велись при дву концентрациях: 0,005 и 0,002 m. Расхождения между данными измерени при разных концентрациях не превышали 1—1,5 mV. Все измерения про водились при 25°±0,1.

Как уже указывалось, из данных по электродвижущим силам мы опре деляли относительные константы диссоциации оснований. Для нахожде ния констант диссоциации оснований необходимо было определить кислот ную константу стандартного основания — анилина — в 90%-ной смеси аце тона с водой и в ацетоне. С этой целью мы воспользовались цепью указан ного выше типа, в которой в качестве стандартного раствора применялс полунейтрализованный раствор кислоты с известным значением pK Кроме того, константы диссоциации анилина были найдены из электро движущей силы концентрационной цепи:

$$\text{стеклянный электрод} \left| \begin{matrix} \mathrm{HCl} \\ m_1 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \mathrm{B} & m \\ \mathrm{B \cdot HCl} & m \end{matrix} \left| \text{стеклянный электрод.} \right.$$

pH стандартного раствора HCl в 90%-ном ацетоне вычисляли по известны коэффициентам активности HCl [24]. В чистом ацетоне для расчетов pI

Таблица 1

pK_A оснований в 90%-ном ацетоне и ацетоне при 25°

Амины	pK_A			$\Delta\mathrm{pK}_A$	
	Вода	90%-ный ацетон	Ацетон	90%-ный ацетон	Ацетон
Анилин	4,62	4,20	5,92	—0,42	1,30
м-Толуидин	4,71	4,35	6,15	—0,36	1,44
n-Толуидин	5,12	4,65	6,57	—0,47	1,45
м-Cl-анилин	3,52	3,34	4,85	—0,18	1,33
n-Br-анилин	3,91	3,36	—	—0,55	—
м-NO_2-анилин	2,60	2,71	3,97	0,11	1,37
n-NO_2-анилин	2,04	2,44	3,52	0,40	1,48
α-Нафтиламин	3,99	3,70	5,42	—0,29	1,43
Диметиланилин	5,10	3,81	4,91	—1,29	—0,19
Диэтиланилин	6,56	4,90	6,26	—1,66	—0,30
Пиридин	5,23	4,48	5,77	—0,75	0,54
α-Пиколин	5,96	5,32	6,64	—0,63	0,69
α-Br-пиридин	2,63	2,15	3,21	—0,48	0,58
Пиперидин	11,20	10,54	12,24	—0,66	1,04
Хинолин	4,80	4,10	5,41	—0,70	0,61
Кодеин	7,90	7,98	9,62	0,08	1,72
Наркотин	6,18	6,00	8,07	—0,18	1,89
Папаверин	5,90	6,14	8,03	0,24	2,1
Морфин	7,87	7,90	9,57	0,03	1,70
Диэтиламин	10,98	10,00	11,24	—0,98	0,26
Дифениламин	0,85	3,00	3,87	2,15	3,02
n-Cl-анилин	4,00	—	5,34	—	1,34

и исходили из констант диссоциации хлористого водорода, приведенных диссертации Забары [25]. Оба метода определения констант диссоциаии анилина дали совпадающие результаты.

Полученные экспериментально величины констант диссоциации катионых кислот, сопряженных изученным основаниям, представлены в табл. 1. таблице также приведены величины ΔpK_A, дающие изменение констант ссоциации катионных кислот при переходе от воды к неводному растворителю.

Из табл. 1 следует малая изменяемость величин pK катионных кислот смесях ацетона с водой и в ацетоне по сравнению с их величинами в водых растворах. Величины ΔpK_A оснований невелики по сравнению с соответствующими величинами для незаряженных кислот. В 90%-ном ацене величины pK_A оснований уменьшаются на 1—2 единицы, в соответсти с чем сила катионных кислот увеличивается. В безводном ацетоне, оборот, величины pK_A возрастают на 0,5—2 единицы, и, следовательно, ла кислот уменьшается. Значительно меньшее влияние неводных расрителей на силу катионных кислот, по сравнению с их влиянием на неряженные кислоты, становится вполне понятным, если обратиться к ражениям для ΔpK_A катионных и ΔpK незаряженных кислот:

$$\Delta pK_A = 2\lg \gamma_0^{\text{ос}} + \lg \gamma_{0\,\text{MH}^+}^{\text{эл}} - \lg \gamma_{0\,\text{BH}^+}^{\text{эл}} + \lg \gamma_{0\,\text{молекул}}; \quad (12)$$

$$\Delta pK = 2\lg \gamma_0^{\text{ос}} + \lg \gamma_{0\,\text{MH}^+}^{\text{эл}} + \lg \gamma_{0\,\text{A}^-}^{\text{эл}} - \lg \gamma_{0\,\text{молекул}}. \quad (13)$$

Из приведенных уравнений следует, что различие во влиянии растворилей на катионные и незаряженные кислоты определяется различием в личинах электростатических членов и в энергиях присоединения молекул створителя к молекулам основания и кислоты, а также знаком этих личин. В уравнение для ΔpK_A катионных кислот входит разность $\lg\gamma_0^{\text{эл}}$ нов, в то время как в уравнение для незаряженных кислот — сумма

Таблица 2

Константы диссоциации оснований в 90%-ном ацетоне при 25°

Основание	$pK_{\text{осн}}$		$\Delta pK_{\text{осн}}$
	вода	90%-ный ацетон	90%-ный ацетон
Анилин	9,40	16,1	6,70
м-Толуидин	9,29	15,95	6,66
п-Толуидин	8,88	15,65	6,77
м-Cl-анилин	10,48	16,96	6,48
п-Br-анилин	10,09	16,94	6,85
м-NO_2-анилин	11,40	17,59	6,19
п-NO_2-анилин	11,96	17,86	5,90
α-Нафтиламин	10,01	16,52	6,51
Диметиланилин	8,90	16,49	7,59
Диэтиланилин	7,48	15,40	7,92
Пиридин	8,77	15,82	7,05
α-Пиколин	8,05	14,98	6,93
α-Br-пиридин	11,37	18,15	6,78
Пиперидин	2,80	9,76	6,96
Хинолин	9,20	16,20	7,00
Кодеин	6,10	12,32	6,22
Наркотин	7,82	14,30	6,48
Папаверин	8,10	14,16	6,06
Морфин	6,13	12,40	6,27
Диэтиламин	3,02	10,30	7,28
Дифениламин	13,15	17,30	4,15

электростатических членов. Поэтому влияние диэлектрической постоянно на силу катионных кислот будет значительно меньше, чем на незаря женные кислоты. Изменение в силе катионных кислот оказываетс меньше, чем $2\lg\gamma_0^{осн}$, так как $\lg\gamma_{0\,молекул}$ имеет обычно отрицательно значение.

Выше было приведено уравнение (7), связывающее константу диссоциа ции основания с его кислотной константой. В соответствии с этим уравне нием изменение констант кислотности ΔpK_A при переходе от одного раство рителя к другому будет равно:

$$\Delta pK_A = \Delta pi - \Delta pK_{осн}.$$

Следовательно, величины ΔpK_A определяются разностью в величинах ио ного произведения и констант основности. Эти величины компенсирую

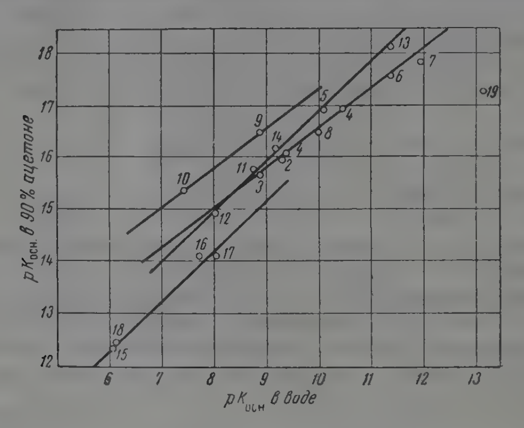


Рис. 1. Зависимость $pK_{осн}$ в 90%-ном ацетоне от $pK_{осн}$ в воде: *1* — анилин; *2* — *м*-толуидин; *3* — *n*-толуидин; *4* — *м*-Cl-анилин; *5* — *n*-Br-анилин; *6* — *м*-NO_2-анилин; *7* — *n*-NO_2-анилин; *8* — α-нафтиламин; *9* — диметиланилин; *10* — диэтиланилин; *11* —пиридин; *12* — α-пиколин; *13* — α-Br-пиридин; *14* — хинолин; *15*— кодеин; *16* — наркотин; *17* — папаверин; *18* — морфин; *19* —дифениламин

друг друга, благодаря чему величина ΔpK_A для катионных кислот нев лика. Из уравнения (7) видно, что мы легко можем вычислить констант диссоциации оснований, зная константы диссоциации сопряженных и катионных кислот и ионное произведение среды.

В табл. 2 приведены значения констант диссоциации оснований в 90% ном ацетоне, а также соответствующие значения $\Delta pK_{осн}$. Константы ди социации оснований в безводном ацетоне вычислить не удалось из-за о сутствия данных о ионном произведении ацетона.

В противоположность малому изменению кислотных констант, ко станты диссоциации оснований в 90%-ном ацетоне изменяются очень сил но (табл. 2). Уменьшение силы оснований в 90%-ном ацетоне на 6- единиц в показателе степени можно сопоставить со средней величин ΔpK для ароматических карбоновых кислот $\sim 5{,}0$ и для нитрофенол $\sim 3{,}6$ [25]. Таким образом ацетон ослабляет силу оснований даже в больш мере, чем кислот. Это объясняется тем, что молекулы ацетона не облада протоно-донорными свойствами.

Данные табл. 1 показывают, что по величине ΔpK_A для ацетона изу-ные основания отчетливо разделяются на четыре группы: первичные матические амины ($\Delta pK_A \sim 1{,}4$), пиридиновые основания ($\Delta pK_A \sim$,6), третичные ароматические амины ($\Delta pK_A \sim -0{,}2$) и алкалоиды $pK_A \sim 1{,}9$). Такое деление, но менее четкое, наблюдается и в 90%-ном тоне. Очевидно, что ацетон дифференцирует силу оснований различ-к групп.

Действительно, на графиках зависимости pK в неводном растворителе pK в воде каждой из четырех изученных групп оснований соответствует я прямая линия. Для без-ного ацетона приведена фическая зависимость отно-ельных констант диссоциа- $pK_{отн}$. Из взаимного рас-ожения прямых на рис. 1 и едует, что влияние ацетона ьше на первичные арома-еские амины, чем на пириди-ые основания и третичные матические амины. Менее го сказывается влияние не-ных растворителей на кон-тах диссоциации алкалои- Прямая для алкалоидов, надлежащих к группе изохи-ина, проходит на 2,5 едини-pK ниже (по ординате) пря- для хинолина и пиридино- оснований. По-видимому, нние ацетона и его смеси с ой на силу оснований свя- не только с числом водород- атомов при азоте ами-руппы, но также и со строе- исследуемых аминов и их ов.

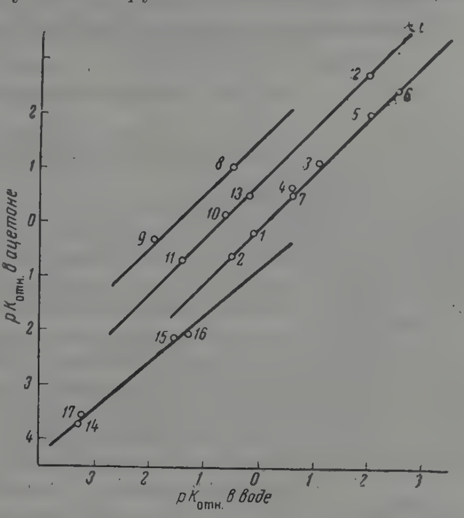


Рис. 2. Зависимость $pK_{отн}$ в ацетоне от $pK_{отн}$ в воде (стандарт — анилин): *1* — *м*-толуидин; *2* — *n*-толуидин; *3* — *м*-Cl-анилин; *4* — *n*-Cl-анилин; *5* — *м*-NO_2- анилин; *6* — *n*-NO_2-анилин; *7* — α-нафтиламин; *8* — диметиланилин; *9* — диэтиланилин; *10* — пиридин; *11* — α-пиколин; *12* — α-Br-пиридин; *13* — хинолин; *14* — кодеин; *15* — наркотин; *16* — папаверин; *17* — морфин

Дифференцирующее действие ивается при переходе от -ного ацетона к ацетону; тояние между соответствующими прямыми при этом увеличивает- Необходимо отметить, что наклоны прямых $pK_M = f(pK_{H_2O})$ ичны для оснований разных групп. Для характеристики накло- прямых в табл. 3 приведены тангенсы углов наклона. Наклоны

Таблица 3

Тангенсы углов наклона для оснований разных групп в ацетоне и его смеси с водой

Растворитель	Пиридиновые основания	Алкалоиды	Перв. аромат. амины	Трет. аромат. амины
90%-ный ацетон	1,00	1,00	0,77	0,77
Ацетон	1,08	0,92	1,00	1,00

ных уменьшаются от пиридиновых оснований к первичным и третич- ароматическим аминам и возрастают при увеличении содержания аце-.

Выводы

1. Определены константы диссоциации 22 оснований в безводном а-тоне и 90%-ной смеси ацетона с водой.

2. Показано, что ацетон и 90%-ный ацетон дифференцируют силу о-нований различной природы. Влияние данных растворителей на силу о-нований возрастает в последовательности: алкалоиды < первичные аром-тические амины < производные пиридина < третичные ароматическ-амины.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького Поступила
11.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Тр. Ин-та химии ХГУ, 10, 5, 1953.
2. W. Gordy and S. C. Stanford, J. Chem. Phys., 8, 171, 1940.
3. Б. М. Красовицкий, Е. И. Вайль, О. М. Савченко, Укр. х ж., 22, 330, 1956.
4. Н. Г. Ярославский, Ж. физ. химии, 22, 265, 1948.
5. П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, Ж. физ. химии, 25, 1475, 1951.
6. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, Тр. Ин-та химии ХГУ, 7, 153, 19
7. G. Barrow and E. Anne Jerger, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5247, 1954
8. А. С. Наумова. Сб. статей по общей химии, Изд-во АН СССР, М.— Л., 19 стр. 788.
9. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
10. G. Barrow, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802, 1956.
11. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 30, 2164, 1956.
12. D. Berg, A. Patterson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5731, 1953.
13. I. M. Kolthoff and S. Bruckenstein, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1, 19
14. Н. А. Измайлов, Тр. Ин-та химии ХГУ, 18, 25, 1957.
15. H. Goldschmidt, Z. phys. Chem., 119, 439, 1926.
16. M. Kilpatrick and C. A. Arenberg, J. Amer. Chem. Soc., 75, 38 1953.
17. N. F. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 52, 5115, 1930.
18. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, Ж. аналит. хим 6, 273, 1951.
19. Pring, Trans. Faraday Soc., 19, 705, 1924.
20. J. Knox, J. C. James, Trans. Faraday Soc., 46, 254, 1950.
21. R. P. Bell and J. B. Bayles, J. Chem. Soc., 1518, 1952.
22. H. K. Hall, J. Phys. Chem., 60, 63, 1956.
23. Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Ж. ф химии, 15, 983, 1945.
24. Н. А. Измайлов, и И. Ф. Забара, Ж. физ. химии, 20, 165, 1945.
25. И. Ф. Забара. Диссертация, Харьковский гос. университет, 1946.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON- AQUEOUS SOLUTIONS.

I. THE DISSOCIATION CONSTANTS OF BASES IN ACETONE AND IN 90% ACETONE-WATER MIXTURES

N. A. Izmailov and *T. V. Mozharova (Kharkov)*

Summary

With the purpose of ascertaining the effect of solvents on the strength of bases dissociation constants of 22 bases in anhydrous acetone and 90% acetone-water mix have been determined by emf measurements in cells with transfer at constant ionic streng It has been shown that acetone and the 90% acetone-water mixture exert a diffe tiating effect on the strength of bases of various nature. The effect of these solvents the strengths of bases increases in the following order: alkaloids < primary arom amines < pyridine derivatives < tertiary aromatic amines.

11*

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 7

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ РАЗМЕРОВ ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В СИСТЕМЕ СЕРОУГЛЕРОД — МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Н. В. Мохов и И. В. Кирш

При рентгенографических исследованиях растворов, имеющих верхнюю итическую температуру растворения, нами [1, 2] было установлено сутствие молекулярной смешиваемости при температурах как вблизи итических температур растворения, так и значительно выше нее. Уканный вывод был сделан на основании сравнения опытных кривых с расчтными, полученными путем аддитивного сложения экспериментальных ивых чистых компонент с учетом молекулярной концентрации.

Наличие элементов аддитивности кривых интенсивности является дозательством существования в растворах небольших областей со струкрами, близкими к структурам чистых компонентов.

Указанные выводы были сделаны на основании исследования бинарных стем: фенол — вода и сероуглерод — метиловый спирт.

Наличие структурных неоднородностей в исследуемых растворах обусвливает разность электронных плотностей; это дает возможность, принив метод малых углов рассеяния, определить размеры флуктуаций концнтрации. Анализ кривых интенсивности рассеянных рентгеновых лучей д малыми углами показал, что указанные системы можно отнести к плотно акованным. Наличие достаточно четких максимумов интенсивности азывает на подавляющее число областей, обладающих одинаковыми змерами. В соответствии с работами Юдовича [3, 4] нами были определны размеры флуктуаций концентрации.

В связи с этим представляет определенный интерес исследовать изменее их размеров в зависимости от температуры, что и является задачей нной работы.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась двойная жидкая система серолерод — метиловый спирт, изучавшаяся нами в предыдущих рабох [2].

Не останавливаясь на деталях экспериментальной части, достаточно дробно описанных нами в предшествующих работах, укажем только, что следование производилось при помощи молибденового излучения, именение которого было обусловлено большой поглощательной спобностью сероуглерода. Несмотря на жесткость использованного излуния получено четкое разделение максимумов на интерференционных ивых рассеяния под малыми углами. Интенсивность рассеянных нтгеновых лучей регистрировалась счетчиком элементарных частиц.

Кривые интенсивности для раствора сероуглерод — метиловый спирт с отношением молекул 1:5 (32 вес. % CS_2) при 12, 21, 55 и 63°С приведены рис. 1—4. Ход кривых интенсивности в наблюдаемом интервале углов ссеяния характеризуется резким спаданием интенсивности при мини-

мальных углах отсчета и рядом периодически расположенных максимумо[в]. С повышением температуры исследуемого раствора положение максимумо[в] смещается в сторону бóльших углов, что указывает на уменьшение размеров флуктуаций концентрации с температурой.

Наличие максимумов указывает, что система CS_2— CH_3OH может быть отнесена к плотно упакованным с преобладающим размером флуктуаций

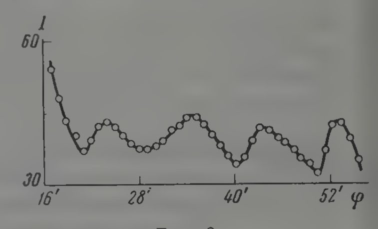


Рис. 2

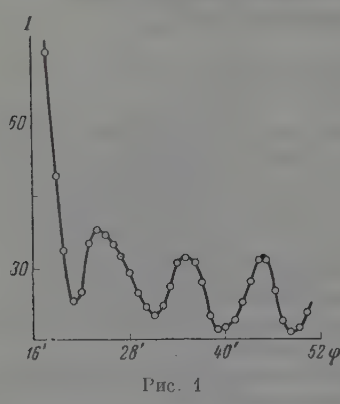


Рис. 1

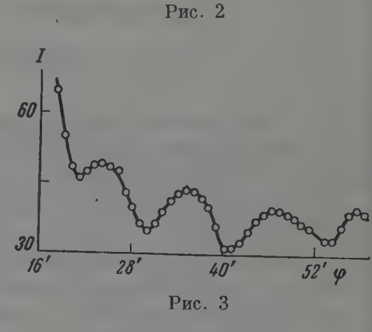


Рис. 3

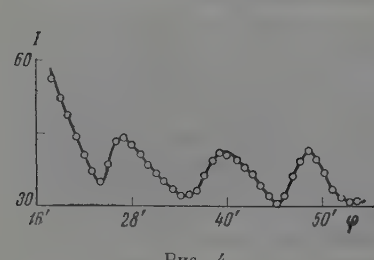


Рис. 4

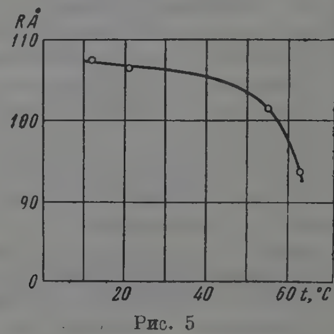


Рис. 5

Рис. 1. Кривая интенсивности при 12° и малых углах рассеяния
Рис. 2. Кривая интенсивности при 21° и малых углах рассеяния
Рис. 3. Кривая интенсивности при 55° и малых углах рассеяния
Рис. 4. Кривая интенсивности при 63° и малых углах рассеяния
Рис. 5. Размеры флуктуаций концентрации в зависимости от температуры

концентрации. Исходя из термодинамических соображений естествен[но] допустить их сферическую форму.

Используя соотношение, полученное Юдовичем [3, 4],

$$2R \sin \vartheta = \frac{U\lambda}{2\pi},$$

где R — радиус частицы, $\vartheta = \varphi/2$ и λ — длина волны, и сопоставляя поло[]жение максимумов на экспериментальной кривой с теоретическим, полу[]чаем следующие размеры флуктуаций концентрации в зависимости [о]т температуры (см. табл. на стр. 1555),

На рис. 5 приведена кривая зависимости размеров флуктуаций концентрации для данного раствора как функция температуры. Как видно из приведенной кривой, с повышением температуры размеры флуктуаций

t, °C	12	21	55	63
R, Å	107,4	106,5	101,5	93,7

концентрации изменяются вначале незначительно, а по мере удаления от критической температуры растворения наблюдается резкое уменьшение их размеров.

Выводы

1. Определены размеры флуктуаций концентрации в растворе CS_2—CH_3OH с концентрацией 32 вес.% при $t = 12, 21, 55$ и 63°.
2. С повышением температуры флуктуации концентрации уменьшаются.
3. Получена кривая изменения размеров флуктуаций в зависимости от температуры.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 12.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Мохов и И. В. Кирш, Ж. физ. химии, 30, 1319, 1956.
2. И. В. Кирш, Ж. физ. химии, 32, 1116, 1958.
3. K. L. Gudowitch, J. Appl. Phys., 20, 174, 1232, 1949.
4. K. L. Gudowitch, J. Appl. Phys., 22, 214, 1951.

X-RAY STUDY OF THE CHANGES IN THE MAGNITUDES OF CONCENTRATION FLUCTUATIONS IN THE SYSTEM CARBON DISULFIDE—METHYL ALCOHOL WITH RESPECT TO TEMPERATURE

N. V. Mokhov and *I. V. Kirsh* (*Dniepropetrovsk*)

Summary

The magnitudes of the concentration fluctuation in the binary system carbon disulfide — methyl alcohol have been determined by the low angle method. A curve has been obtained depicting the dependence of the magnitudes of the fluctuations on the temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

I. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД СМЕСЬЮ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ. СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СИСТЕМЫ ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ — БРОМИСТЫЙ КАЛИЙ

Н. Л. Ярым-Агаев

В работах по определению состава насыщенного пара над смесью расплавленных солей [1, 2] анализу подвергался конденсат* пара, равновесного с жидкой фазой. В процессе отбора конденсата состав жидкой фазы не должен практически изменяться, что может быть достигнуто лишь при использовании в опыте большого количества жидкой фазы. Так, в работах [1, 2] для каждого измерения использовалось 60—70 *г* смеси солей. Не говоря уже о том, что получение большого количества чистых солей (для построения всей изотермы требуется около 1 *кг* каждого из компонентов) связано иногда со значительными трудностями, возникает проблема термостатирования и перемешивания расплава при высоких температурах, которая в упомянутых установках едва ли полностью разрешена. Кроме того, в разных частях поля конденсации выделяются кристаллы смеси разного состава, сбор же без потерь всей выкристаллизовавшейся в результате конденсации соли представляет далеко не простую задачу.

В связи с изложенным мы отказались от использования методов, основанных на улавливании пара, и было решено для определения состава насыщенного пара над смесью расплавленных солей применить ранее предложенный нами и Е. А. Коганом [3] метод определения состава пара над смесью двух жидкостей при низких температурах, несколько модифицировав его. В этом случае отпадает необходимость собирать и анализировать конденсат, а для проведения опыта требуется небольшое количество расплава (0,3—0,6 *г*).

Ранее было показано [3], что состав насыщенного пара над раствором может быть вычислен на основании установленной опытным путем зависимости между массой испаряемого раствора и его составом по уравнению

$$N_1' = N_1 + \frac{dN_1}{d\ln m}, \qquad (1)$$

где N_1' — весовая доля более летучего компонента в паре, N_1 — весовая доля этого же компонента в жидкой фазе, а m — масса испаряемой жидкости в тот момент, когда ее состав равен N_1.

Для нахождения N_1' необходимо на основании экспериментальных данных аналитически или графически установить зависимость N_1 от $\ln m$ и найти значение производной $dN_1/d\ln m$.

В случае веществ, плавящихся при высоких температурах, целесообразен следующий способ установления зависимости между весовой долей

---

* В данном случае под конденсатом понимаются кристаллы или смесь кристаллов солей, выделившихся при охлаждении пара.

мпонента в жидкой фазе и ее массой: приготавливается смесь компонен-в, делится на части, и каждая часть испаряется разное время так, что нечный состав испаряемой жидкости и ее масса в разных опытах ока-ваются различными. Эти составы и массы жидкости после окончания парения должны быть определены. Если во всех опытах исходная масса инакова, то полученных данных достаточно для построения графика висимости состава жидкой фазы от ее массы в процессе испарения. дна из точек этого графика определяется исходной массой и исходным соста-м, все другие—конечными значениями масс и составов серии опытов. Если ходная масса во всех опытах различна (что практически иногда более обно), расчет целесообразно вести в предположении, что исходная мас-равна 1 *г*; для этого значение массы вещества, оставшегося после испаре-я, следует разделить на значение массы взятого для испарения вещества полученную величину использовать для построения графика.

Из изложенного ясно, что эксперимент должен сводиться к проведе-ю изотермического испарения смеси при заданной температуре с после-ющим определением массы и состава оставшейся смеси.

Экспериментальная часть

Испарение расплава осуществлялось в вертикальной трубчатой печи *1* (рис. 1) рансформатором и реостатом *2*, включенным последовательно с печью. В печь, за-ытую снизу, помещался массивный цилиндрический блок *3* из нержавеющей стали ом около 4,5 *кг*. Диаметр основания блока 70 *мм*, высота блока 200 *мм*. В блоке

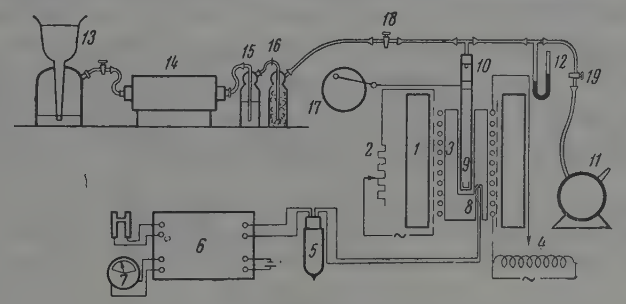


Рис. 1. Схема установки для определения состава насыщенного пара над смесью расплавленных солей

сверлено два отверстия: сверху, центральное диаметром 22 *мм* и глубиной 160 *мм*, снизу другое, отстоящее от центрального и параллельное ему. Диаметр нижнего верстия равен 7 *мм*, глубина — 55 *мм*. На блок поверх миканитовой изоляции на-а нихромовая спираль, соединенная с автотрансформатором *4*, имеющим плавную гулировку. Эта спираль образует дополнительный нагреватель. При помощи основ-го и дополнительного нагревателя удается в течение длительного времени поддер-вать постоянную температуру. Осуществляется это следующим образом: когда стигнута нужная температура, при помощи ползункового реостата *2* и трансформа-ра печи режим нагрева подбирается так, что температура блока медленно падает добрать так режим работы печи, чтобы ее температура оставалась постоянной, ычно не удается). Затем через определенные промежутки времени, обычно 30 сек., короткий срок несколько раз включается дополнительный нагреватель, причем сло включений подбирается так, чтобы температура блока не изменялась. Рис. 2 т кривую колебания температуры блока в течение одного из опытов. Хотя вид по-бных кривых в различных опытах очень различен, во всех опытах наибольшие откло-ния от заданной температуры не превышали 0,5°.

Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, горячий спай *8* вводился в нижнее отверстие блока, холодный спай погружался осуд *5* с тающим льдом. Электродвижущая сила термопары измерялась при помо-пятидекадного потенциометра *6* и гальванометра с теневой стрелкой *7*. Показания омель-алюмелевой термопары время от времени сравнивались с показаниями пла-о-платинородиевой термопары, калиброванной по реперным точкам. При этом пла-

тино-платинородиевая термопара вводилась в верхнее отверстие блока и помещалас в то место отверстия, где при опыте находится пробирка с испаряемой солью.

Испаряемая солевая смесь помещалась в платиновый или никелевый стаканчик 9 Высота стаканчика 18 *мм*, диаметр 14 *мм*. Стаканчик, в свою очередь, помещался в дно кварцевой пробирки *10*, введенной в верхнее центральное отверстие блока 3 Пробирка при помощи тройника соединялась с форвакуумным насосом *11* и ртутны манометром *12*. Этот же тройник мог быть использован для наполнения пробирки азо том из газометра *13*. Для удаления следов кислорода азот пропускался над накален ной медной проволокой в печи *14*. В склянке *15* серной кислотой поглощались пар воды, а в склянке *16*, наполненной ватой, отделялись брызги серной кислоты. Экс центрик *17* мог сообщать колебательное движение кварцевой пробирке, помещенно в печь.

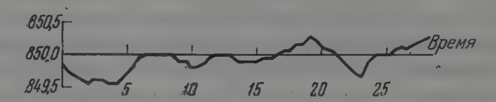


Рис. 2. Колебания температуры в печи (t) в течение опыта. На оси абсцисс отложено время в мин.

Опыт проводился следующим образом. Заготавливалась смесь определенного соста ва; навески солей в виде порошков тщательно смешивались сначала на часовом стекле а затем в ступке. Часть заготовленной смеси в количестве от 0,2 до 0,6 *г* всыпалас в предварительно взвешенный платиновый или никелевый стаканчик. Стаканчик опус кался на дно кварцевой пробирки, и пробирка закрывалась пробкой с тройником При закрытом кране *18* форвакуумным насосом из пробирки откачивался воздух Затем при закрытом кране *19* в пробирку впускался азот. Операция откачивани и заполнения пробирки азотом повторялась троекратно. Затем пробирка со стакан чиком, заполненная азотом, вводилась в верхнее отверстие металлического блока 3 нагретого до нужной температуры. Было установлено, что через 15 мин. смесь соле плавится и принимает температуру печи. По истечении этого времени * из пробирк откачивался азот; начинался процесс интенсивного испарения жидкой фазы; чере некоторое время, установленное предварительными опытами, процесс резко обрывал ся, что достигалось извлечением пробирки из печи. Затем пробирка охлаждалась стаканчик извлекался, выдерживался в эксикаторе и взвешивался. Застывшая смес солей растворялась в горячей воде и анализировалась.

Обработка результатов наблюдений. Для иде альной системы, т. е. системы, для которой при любых значениях состава справедлив закон Рауля, интегрирование (1) дает [3]

$$\left(\frac{m}{m_0}\right)^{1-\alpha} = \left(\frac{N_1}{N_1^0}\right)^{\alpha} \frac{N_2^0}{N_2}, \qquad (2$$

где m_0— исходная масса испаряемой смеси с весовым составом N_1^0 — пер вого и N_2^0 — второго компонента; m — масса жидкой фазы в процессе ис парения, когда ее состав равен N_1 — весовым долям первого, N_2— весо вым долям второго компонента.

Если первый компонент более летуч, чем второй, то α — отношение дав лений насыщенного пара над вторым и первым чистыми компонентами Очевидно, в этом случае α меньше единицы.

При обработке экспериментальных данных уравнение (2) целесообразн прологарифмировать, придав ему следующий вид:

$$\lg mN_2 = \alpha \lg mN_1 + [\lg N_2^0 - \alpha \lg N_1^0 + (1-\alpha) \lg m_0]. \qquad (3$$

---

* Разумеется, результаты опыта не изменились, если бы откачивание вообще н производилось. Однако опыт при этом оказался бы чрезвычайно растянутым. Та при 850° в пробирке, заполненной азотом, скорость испарения бромистого калия ока залась равной 0,05 *мг/мин*, при давлении 3 *мм* рт. ст. эта скорость была равно 8 *мг/мин*.

Поскольку выражение в квадратных скобках содержит только постоянные величины, уравнение (3) относительно величин $\lg mN_2$ и $\lg mN_1$ (mN_2 и mN_1 представляют собой массы компонентов в смеси в процессе испарения) является уравнением прямой линии. Очевидно, линейная зависимость $\lg mN_2$ от $\lg mN_1$ является признаком идеальности системы, если N_1 и N_2 изменяются в широком интервале составов. Чем больше кривая зависимости $\lg mN_2$ от $\lg mN_1$ отличается от прямой, тем больше реальная система отличается от идеальной.

Если произведены серии опытов со смесями разного исходного состава, то на основании этих серий опытов в координатах $\lg mN_2$ и $\lg mN_1$ для идеальной системы может быть построен ряд прямых, параллельных друг другу. Сама по себе прямолинейная зависимость, охватывающая небольшой интервал составов, еще не может служить признаком идеальной системы; так иногда криволинейный участок на графике давление насыщенного пара — состав жидкой фазы можно с большой точностью заменить прямолинейным участком, что приводит к постоянству значения α в рассматриваемом интервале составов. Если α имеет одно и то же значение при проведении опытов с исходными смесями самого различного состава, можно утверждать, что в пределах точности эксперимента система является идеальной. При этом прямые в координатах $\lg mN_2 - \lg mN_1$, соответствующие различным сериям опытов, должны быть параллельны друг другу.

С о с т а в п а р а в с и с т е м е б р о м и с т ы й к а л и й — х л о р и с т ы й к а л и й. Изложенный выше метод был использован для определения состава пара системы бромистый калий — хлористый калий.

Компоненты квалификации «ч.д.а» дважды перекристаллизовывались, высушивались в сушильном шкафу и длительное время выдерживались в эксикаторе над серной кислотой. Испарение проводилось при 850°. Остаток после испарения растворялся в 150 *мл* воды, к раствору добавлялось 3 *г* азотнокислого бария, после чего содержание ионов брома и хлора в растворе определялось потенциометрическим титрованием. В качестве титрующего раствора использовался 0,04 N раствор азотнокислого серебра. Рабочим электродом была предварительно посеребренная серебряная пластинка, электродом сравнения — каломельный электрод, электролитическим ключом — полоска фильтровальной бумаги, смоченная 1 N раствором азотнокислого калия. Во избежание попадания ионов хлора из каломельного электрода в титруемый раствор, каломельный электрод соединялся с серебряным электродом электролитическим ключом не непосредственно, а через два стаканчика, наполненных раствором азотнокислого калия. В процессе титрования раствор непрерывно перемешивался электромагнитной мешалкой.

Использование калиброванной бюретки, зрительной трубы для отсчета объема титрующего раствора, потенциометра с ценой делений до 0,1 mV и чувствительного гальванометра делало возможным определять объем раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование бромистого калия и хлористого калия с точностью до $\pm 0{,}02$ *мл*, что составляет ошибку примерно в 0,1 *мг* при подсчете содержания обеих солей в растворе.

Для опытов было приготовлено четыре смеси следующего исходного состава: 0,3225, 0,5311, 0,6932 и 0,9378 весовых долей бромистого калия.

Эти смеси делились на части и использовались для проведения серии опытов. В каждом опыте определялась масса исходной смеси m_0, масса смеси после испарения m и ее состав N_{KBr} и N_{KCl} (весовые доли компонентов в смеси). Подсчитывалась та масса, которую имела бы смесь после испарения, если бы масса исходной смеси в каждом опыте равнялась 1 *г* $m' = m/m_0$. На основании полученных данных для исходной смеси и для каждого опыта вычислялись значения $\lg m'N_{KBr}$ и $\lg m'N_{KCl}$.

Как видно из рис. 3, зависимость $\lg m'N_{KCl}$ от $\lg m'N_{KBr}$ для каждой серии опытов на графике выражается прямой линией. Уравнения

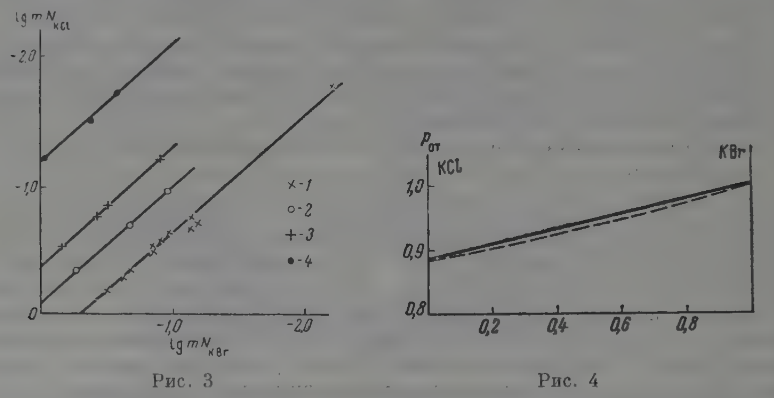


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость — $\lg m'N_{KCl}$ от — $\lg m'N_{KBr}$: *1* — опыты 1-й серии; *2* — опыты 2-й серии; *3* — опыты 3-й серии; *4* — опыты 4-й серии

Рис. 4. Диаграмма: $p_{от}$ — отношение давления насыщенного пара над раствором данного состава к давлению насыщенного пара над чистым бромистым калием; x — мольная доля бромистого калия системы хлористый калий — бромистый калий при 850°

прямых получены по методу наименьших квадратов и приведены в табл. 1. При вычислении коэффициентов уравнения учитывались данные всех проведенных опытов, никакого отбора более достоверных опытов не производилось.

Таблица 1

Уравнения зависимости $\lg m'N_{KCl}$ от $\lg m'N_{KBr}$ для смесей различного исходного состава N_{KBr}

N_{KBr}	Уравнение
0,323	$\lg m'N_{KCl} = \quad 0,2747+0,8855 \lg m'N_{KBr}$
0,531	$\lg m'N_{KCl} = -0,0846+0,8771 \lg m'N_{KBr}$
0,693	$\lg m'N_{KCl} = -0,3742+0,8937 \lg m'N_{KBr}$
0,938	$\lg m'N_{KCl} = -0,6328+0,8852 \lg m'N_{KBr}$

Сравнение угловых коэффициентов всех четырех уравнений 0,8855; 0,8771; 0,8937; 0,8852 показывает, что система хлористый калий — бромистый калий при 850° является идеальной. Пользуясь терминологией М. И. Темкина [4], растворы этой системы можно назвать совершенными ионными растворами.

Сравнение величины α, найденной в опытах, с величиной отношения давлений пара над хлористым калием и над бромистым калием при 850°, взятых из литературы, не может быть произведено из-за разноречивости литературных данных.

Так, в литературе приводятся следующие значения давления пара над расплавленным хлористым калием при 850° в *мм* рт. ст.: 2 [1]; 1,7 (экстраполировано) [5], 2,6 (интерполировано) [6].

О точности определения состава пара можно судить по данным табл. 2. В столбцах 2, 3, 4, 5, 6 этой таблицы приведены величины состава пара,

вычисленные для значений α, полученных в каждой серии опытов и для среднего значения, равного 0,8854.

Таблица 2

Состав и давление пара системы хлористый калий — бромистый калий при 850°

Мольная доля KBr в жидк.	α					
	1-я серия 0,8855	2-я серия 0,8771 мольная доля	3-я серия 0, 8937 KBr	4-я серия 0,8852 в паре	среднее 0,8937	$p_{от}$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,885
0,200	0,220	0,221	0,219	0,220	0,220	0,908
0,400	0,430	0,432	0,427	0,430	0,430	0,931
0,600	0,629	0,631	0,627	0,629	0,629	0,954
0,800	0,819	0,820	0,817	0,819	0,819	0,977
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Вычисления произведены по формуле

$$x'_{KBr} = \frac{x_{KBr}}{x_{KBr} + \alpha(1 - x_{KBr})},$$

где x_{KBr} и x'_{KBr} — мольные доли бромистого калия соответственно в жидкости и паре. Из табл. 2 видно, что разница в величинах x'_{KBr} в каждой горизонтальной строке нигде не превышает 0,2 мол.% (или 0,002 мольной доли).

В последнем столбце табл. 2 приведено $p_{от}$ — отношение давления насыщенного пара над раствором данного состава к давлению насыщенного пара над чистым бромистым калием; оно вычислялось по уравнению

$$p_{от} = \alpha(1 - x_{KBr}) + x_{KBr}.$$

Из-за отсутствия достоверных данных о давлении насыщенного пара над бромистым калием (или хлористым калием) абсолютная величина давления пара над смесями не была вычислена.

По данным последнего столбца табл. 2 построена диаграмма давления пара — состав жидкой фазы (сплошная линия), парообразной фазы (пунктирная линия) для системы хлористый калий — бромистый калий при 850° (рис. 4).

Выводы

1. Описан метод определения состава насыщенного пара над смесью расплавленных солей по экспериментально найденной зависимости состава испаряемой жидкой фазы от ее массы.

2. Определен состав насыщенного пара для растворов системы бромистый калий — хлористый калий при 850°. Показано, что смеси хлористого калия и бромистого калия при этой температуре являются совершенными ионными растворами (т. е. система хлористый калий— бромистый калий идеальная).

Донецкий индустриальный институт
Сталино

Поступила
12.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Hackspill, R. Grandadam. Ann. chimie, 5, 219, 1926.
2. K. Jellinek, A. Golumbowski, Z. phys. Chem., A, 147, 461, 1930.
3. Н. Л. Ярым-Агаев, Е. А. Коган, Ж. физ. химии, 30, 2510, 1956.
4. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 20, 105, 1946.
5. E. F. Fiock, W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2552, 1926.
6. D. Jakson a. V. Morgan. J. Industr. Chem., 12, 110, 1921.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MOLTEN SALT MIXTURES.

I. METHOD FOR DETERMINING THE SATURATED VAPOR COMPOSITION

N. L. Yarym-Agaev *(Stalino)*

Summary

A method has been described for determining the saturated vapor composition over molten salt mixtures. This is accomplished by the partial evaporation of the melt in a thermostatted oven under vacuum and the mass m and composition of the liquid phase N_1 is determined after the evaporation. The vapor composition N_1 over a mixture of given composition is determined from the data of a number of runs with the aid of formula (1) of the paper. The integration of (1) for the ideal system gives a linear dependence between $\lg m N_1$ and $\lg m N_2$ (m is the mass of the liquid phase changing in the process of evaporation, N_1 and N_2 are the weight fractions of its components).

The method was used to determine the vapor composition of the system potassium chloride — potassium bromide at 850°. On the basis of the experimental data it may be inferred that mixtures of potassium chloride and potassium bromide are perfect ionic solutions (i. e. potassium chloride—potassium bromide is an ideal system).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

ТЕОРИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н. П. Гнусин

В последние годы неоднократно предпринимались попытки установить ловия подобия электрических полей в электролитах [1—3]. Однако лученные при этом результаты носили частный характер и были пригод- для ограниченных случаев электролиза. Настоящая работа представля- собою попытку дать в сжатом виде более общее решение задачи при по- щи метода теории подобия.

Условия подобия электрических полей в ектро литах. Процесс протекания тока в электрическом поле рактеризуется системой дифференциальных уравнений:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0; \tag{1}$$

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{E}}{\rho}; \tag{2}$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0, \tag{3}$$

которых **D** — вектор плотности тока, **E** — вектор напряженности, — удельное сопротивление электролита. В случае однородной среды и уравнения приводятся к известному уравнению Лапласа

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0, \tag{4}$$

котором V обозначает потенциальную функцию.

Краевыми условиями в электрическом поле являются: 1) на границе ектролит — изолятор (стенки ванны, воздух):

$$\frac{\partial V}{\partial n} = 0, \tag{5}$$

— нормаль к границе) и 2) на границе электролит — электроды:

$$\eta = f(D_n) + a, \tag{6}$$

е η — поляризация, D_n — плотность тока, a — константа. Условие (6) редставляет собою уравнение поляризационной кривой.

При решении задачи полагаем, что моделируемые электролизеры гео- трически подобны и что электролиты, играющие роль проводящей среды, нородны.

Уравнения (4), (5) и (6) составляют условия однозначности явления. адача осуществления подобия электрических полей электролизеров, к это следует из третьей теоремы подобия, может быть решена на основа- ии рассмотрения указанных уравнений.

Приведем эти уравнения к безразмерной форме, для чего выведем не- торые масштабные преобразования:

$$x = x_0 X,\ V = V_0 U,\ D_n = D_0 Д_n. \tag{7}$$

После введения преобразований в уравнения (4) и (5) получаем

$$\frac{V_0}{x_0^2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2}\right)=0$$

или

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2}=0 \quad (8$$

и

$$\frac{V_0}{x_0}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)=0 \text{ или } \frac{\partial U}{\partial N}=0. \quad (9$$

Проведенные преобразования уравнения Лапласа (4) и граничног условия (5) не дают никаких дополнительных уравнений, налагающи ограничения на выбор масштабов или констант подобия. Подобие явлений описываемых уравнением Лапласа, и подобие граничного условия в то части, где электролит соприкасается со стенками электролизера и возду хом, выполняется автоматически.

Введение масштабных преобразований в граничное условие (6) при водит к соотношению:

$$V_0 H = f(D_0 Д_n) + a,$$

которое после исключения постоянной величины D_0 из-под знака функци и деления обеих частей равенства на V_0 можно записать в виде:

$$H = F(Д_n) + A. \quad (10$$

Равенство (10) представляет собою уравнение поляризационной кривой выраженное в безразмерных единицах поляризации и безмерных единица плотности тока. Из числа условий, определяющих однозначность процес са, соотношение (10) является единственным налагающим ограничени на выбор констант подобия. Поэтому условие подобия электрических по лей в электролитах может быть сформулировано следующим образом Для того чтобы два электролита, находящиеся в геометрически подобны электролизерах, имели подобные электрические поля, необходимо и до статочно, чтобы функции, выражающие связь между значениями безразмер ных поляризаций и значениями безразмерных плотностей токов дл электродов, были одинаковы или, по крайней мере, отличались на постоян ную величину.

Рассмотрим еще одну формулировку условия подобия через поляризу емости. Поляризуемостью α называется производная вида $\alpha = d\eta/dD_n$ полученная из уравнения кривой поляризации (6).

Для поляризуемости Э, выраженной в безразмерных единицах, будет иметь место соотношение:

$$Э = \frac{dH}{dД_n}. \quad (11$$

После дифференцирования уравнения кривой поляризации (10) получаем

$$Э = \Phi(Д_n). \quad (12$$

Равенство (12) представляет собою дифференциальное уравнение по ляризационной кривой. Поэтому оно, как и равенство (10), может быть рассмотрено в качестве граничного условия. На этом основании вторая формулировка условия подобия будет следующей. Для того чтобы два электролита имели подобные электрические поля, необходимо и достаточ но, чтобы функции, выражающие связь между значениями безразмерных поляризуемостей и значениями безразмерных плотностей токов, были оди наковы.

Критериальные уравнения электрически полей в электролитах. Критериальные уравнения имеют

ень важное значение для установления различных связей, характери-ющих подобные явления. Они позволяют в виде простых соотношений общить данные, полученные на основании опыта. Критериальные урав-ния выражают определенную связь между различными комплексами имплексами, выявляющуюся из рассмотрения физического уравнения, рактеризующего процесс, а также из рассмотрения граничных условий дельных физических параметров и геометрических элементов, входящих условия однозначности.

В настоящем разделе устанавливается вид критериальных уравнений я электрохимических полей с однородной средой (ρ = const) для случая, гда поляризация линейно зависит от плотности тока:

$$\eta = kD_n + a \tag{13}$$

и

$$\alpha = \frac{d\eta}{dD_n} = k = \text{const}. \tag{14}$$

Дифференциальным уравнением, характеризующим электрическое ле электролитов, является, как ранее было отмечено, уравнение Лапласа . Интегрирование этого уравнения приводит к результатам, зави-щим от условий однозначности. В нашем случае к числу этих условий носятся: величина удельного сопротивления электролита ρ, характери-ющая физические свойства среды; геометрические параметры $l_0, l_1, l_2, \ldots, l_n$, ределяющие форму электролизера, граничное условие (13), связан-е с электрохимическими свойствами системы электрод — электролит, и, конец, условие (5) на границе электролита с изолятором, соблюдае-е автоматически при наличии геометрического подобия моделируемых ектролизеров.

Уравнения, характеризующие процесс и граничные условия, а также зические и геометрические параметры, входящие в условия однознач-сти, при помощи масштабных преобразований:

$$x = x_0X;\ \rho = \rho_0P;\ V = V_0U;\ D_n = D_0Д_n;\ \alpha = \alpha_0Э, \tag{15}$$

едставим в безразмерном виде.

Для уравнения Лапласа (4) и граничного условия (5) ранее были по-чены соотношения (8) и (9).

Граничное условие (13) в рассматриваемом случае для катодной и я анодной границ электролита на основании (14) можно выразить дву-соотношениями

$$\alpha_k = \frac{d\eta}{dD_k} = \text{const}_1; \quad \alpha = \frac{d\eta}{dD_a} = \text{const}_2. \tag{16}$$

При помощи масштабных преобразований из этих соотношений по-чаем

$$\alpha_0Э_k = \frac{V_0dH}{D_0\,dД_k} = \text{const}_1; \quad \alpha_0Э_a = \frac{V_0dH}{D_0\,dД_a} = \text{const}_2. \tag{17}$$

равенств (17) определяем уравнение связи:

$$\alpha_0 = \frac{V_0}{D_0}, \tag{18}$$

олучаем выражение для граничных условий (16) в безразмерной форме:

$$Э_k = \frac{dH}{dД_k} = \text{const}_3; \quad Э_a = \frac{dH}{dД_a} = \text{const}_4, \tag{19}$$

Безразмерные геометрические параметры, отражающие геометрически свойства электролизера, предстанут в виде

$$L_0,\ L_1,\ L_2, \ldots,\ L_n.$$

Выберем произвольно значения трех масштабов:

$$x_0 = l_0; \quad \rho_0 = \rho; \quad D_0 = \frac{I_0}{l_0^2},$$

где l_0 — любой произвольный размер электролизера, ρ — удельное с противление электролита, I_0 — сила тока в ванне.

Выбор этих масштабов предопределяет масштаб для измерения по тенциала V_0, так как последний имеет взаимосвязанную размерност которую согласно закону Ома можно выразить соотношением:

$$[V_0] = [D_0][\rho_0][l_0]. \quad (2$$

При помощи уравнения связи между размерностями (20) и уравнени связи между масштабами (18) найдем, что

$$V_0 = \frac{I_0\rho}{l_0} \text{ и } \alpha_0 = \rho l_0.$$

На этом основании для безразмерных параметров масштабные преобр зования дают

$$L_0 = 1; \quad P = 1; \quad Д_n = \frac{D_n}{I_0} l_0^2; \quad U = \frac{V l_0}{I_0 \rho}; \quad Э = \frac{\alpha}{\rho l_0}. \quad (2$$

В результате интегрирования уравнения (8) под знак функции, опр деляющей потенциал U, кроме координат рассматриваемой точки по X, Y и Z, войдут постоянные интегрирования, определяемые из услові однозначности. В нашем случае к их числу относятся

$$L_0,\ L_1,\ L_2, \ldots, L_n;\ Э_k,\ Э_a \text{ и } P.$$

Следовательно, результирующее уравнение для потенциала буд иметь вид:

$$U = F_0(X,\ Y,\ Z,\ L_0,\ L_1,\ L_2,\ \ldots,\ L_n,\ Э_k,\ Э_a,\ P).$$

Так как согласно (21) $L_0 = 1$ и $P = 1$, то для потенциала можно записа

$$U = F(X,\ Y,\ Z,\ L_1,\ L_2, \ldots,\ L_n,\ Э_k,\ Э_a).$$

Переписав уравнение в развернутом виде, окончательно получ

$$V \frac{l_0}{I_0 \rho} = F\left(\frac{x}{l_0}, \frac{y}{l_0}, \frac{z}{l_0}, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right). \quad (2$$

Покажем, что число полученных критериев в уравнении (22) находи ся в полном соответствии с требованиями π-теоремы. Число размерн величин, входящих в уравнение, равно $N = n + 9$; число величин с ра ными размерностями $m = 6$; число величин с независимыми размерност ми $q = 3$. Согласно π-теореме число критериев комплексов (t_1) долж быть

$$t_1 = m - q = 6 - 3 = 3, \quad (2$$

а число симплексов (t_2)

$$t_2 = N - m = n + 9 - 6 = n + 3. \quad ($$

Число критериев-комплексов и число симплексов, содержащихся уравнении (22), как показывает непосредственный подсчет, отвечает числам, рассчитанным из формул (23) и (24).

Критерии и симплексы, находящиеся под знаком функции потенциа будут также входить под знак функций других переменных поля, яв ющихся в конечном счете производными от потенциала.

Аналогично предыдущему можно показать, что величина модуля вектора плотности тока D может быть представлена в виде следующей функции

$$\frac{D}{I_0} l_0^2 = F_1\left(\frac{x}{l_0}, \frac{y}{l_0}, \frac{z}{l_0}, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right). \qquad (25)$$

оответственно нормальная составляющая вектора плотности тока к ранице области будет иметь вид

$$\frac{D_n}{I_0} l_0^2 = F_2\left(\frac{x}{l_0}, \frac{y}{l_0}, \frac{z}{l_0}, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right). \qquad (26)$$

Для показателя неравномерности распределения тока на электродах T_1 также можно написать

$$T_1 = \frac{dD_n l_0}{dl D_n} = F_3\left(\frac{x}{l_0}, \frac{y}{l_0}, \frac{z}{l_0}, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right). \qquad (27)$$

В случае, если любая из переменных величин, характеризующих поле, удет относиться к какой-либо точке электрического поля, то коордиаты этой точки (x_0, y_0, z_0), принявшие определенное значение как потоянные числа, могут быть исключены из-под знака соответствующей ункции. Например, для максимальной, средней и минимальной плотостей токов на любом из электродов критериальные уравнения будут меть следующий вид

$$\frac{D_{\text{макс}}}{I_0} l_0^2 = F_4\left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right), \qquad (28)$$

$$\frac{D_{\text{ср}}}{I_0} l_0^2 = F_5\left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right), \qquad (29)$$

$$\frac{D_{\text{мин}}}{I_0} l_0^2 = F_6\left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right). \qquad (30)$$

Для показателей равномерности распределения тока T, представляющих собою относительные числа, составленные из различных комбинаций $D_{\text{макс}}$, $D_{\text{мин}}$ и $D_{\text{ср}}$, вид функции, как это следует из равенств (28), (29) и (30), в общем случае будет

$$T = F_7\left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0}\right). \qquad (31)$$

Равенство (31) показывает, что равномерность распределения тока на лектродах зависит не только от геометрических факторов, но и от свойств амого электролита, в частности от отношений величин поляризуемостей атода и анода к удельному сопротивлению электролита.

Все критериальные уравнения, о которых идет здесь речь, выводятся предположении линейной связи между поляризацией и плотностью тока. а практике такая связь встречается редко. Для того чтобы использовать ритериальные уравнения для установления различного рода закономерностей в электролитах с нелинейными поляризационными кривыми в критеиях электрохимического подобия, следует учитывать среднее значение оляризуемостей. В этом случае, например, критериальное уравнение (31) удет иметь вид

$$T = F_8\left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_{k,\,\text{ср}}}{\rho l_0}, \frac{\alpha_{a,\,\text{ср}}}{\rho l_0}\right). \qquad (32)$$

Обсуждение выводов теории подобия с точки зрения имеющихся литературных данных. ервую из попыток решить задачу моделирования предприняли Агар Хоар [1], которые пришли к выводу, что при одинаковой плотности тока

и поляризации два электролита будут моделировать друг друга в случае если линейные размеры электролизеров будут обратно пропорциональны удельным сопротивлениям растворов. Их условие можно написать в виде

$$\rho' l_0' = \rho'' l_0''. \quad (33)$$

Другой попыткой в этом направлении является работа Форсблома и Машовца [2]. Авторы сформулировали условие подобия равенством которое, будучи записано в наших обозначениях, имеет вид:

$$\eta' = K_V \eta''. \quad (34)$$

Этот же результат по существу приводит и Каданер [3]. Наконец, автор настоящей работы ранее [4], исходя из равенства углов наклона линий тока к электродам в подобных электрических полях, удалось сформулировать условие подобия в виде соотношения

$$\eta' = K_V \eta'' + A, \quad (35)$$

в котором величина A может быть любой константой.

Оценим приведенные результаты с точки зрения условий моделирования, установленных с помощью теории подобия.

Из определения подобия вытекает, что для двух подобных электрических полей будет иметь место равенство безразмерных значений потенциалов

$$U' = U'',$$

откуда следует

$$V' \frac{l_0'}{\rho' I_0'} = V'' \frac{l_0''}{\rho'' I_0''}$$

или

$$V' = K_V V''. \quad (36)$$

Равенство (36) справедливо и для точек, находящихся на границах электролита. Для дальнейших расчетов воспользуемся связью между потенциалом границ V и поляризуемостью η:

$$\Pi_M - V = \Delta\Pi + \eta, \quad (37)$$

где Π_M — потенциал металла электрода, а $\Delta\Pi$ — разность потенциалов между металлом электрода и электролитом в отсутствие тока.

Для тех случаев, в которых величины Π_M и $\Delta\Pi$ можно считать постоянными, на основании равенства (37) имеем

$$V + \eta = \text{const} \quad (38)$$

откуда следует:

$$V = \text{const} - \eta.$$

После подстановки этого результата в соотношение (36) получим

$$\eta' = K_V \eta'' + A,$$

где A — некоторая константа.

Таким образом, теория подобия приводит к результату (35), полученному ранее, по другим путем. Условие подобия Г. В. Форсблома и В. П. Машовца (34) относится к этому частному случаю, когда в уравнении (35) константа A — равна нулю. Условие Агара и Хоара (33) можно получить как частный случай из более общих условий подобия (34) или (35) путем их дифференцирования и последующих преобразований, например из (35) получаем

$$\frac{d\eta'}{dD_n'} = \frac{\rho' l_0'}{\rho'' l_0''} \frac{d\eta''}{dD_n''} \quad \text{или} \quad \frac{\alpha'}{\rho' l_0} = \frac{\alpha''}{\rho'' l_0''}.$$

При одинаковой плотности тока и одинаковой форме поляризационных кривых, как это оговаривают Агар и Хоар, имеем $\alpha' = \alpha''$, а затем и (33).

Имеющиеся литературные данные позволяют также определенным образом судить о правильности установленного в настоящей работе вида критериальных уравнений. Существуют несколько решенных задач, относящихся к случаям, когда удалось интегрировать уравнение Лапласа при граничном условии (13). Задачи такого рода были решены Каспером [5], Фрумкиным [6], Вагнером [7] и другими. Решения некоторых авторов приведем в качестве примера.

Каспер для случая распределения тока вдоль поверхности плоского электрода в поле с линейным анодом дает для потенциала формулу:

$$V = -\frac{I_0\rho}{4\pi}\left[\ln\frac{(x-a)^2+y^2}{(x+a)^2+y^2} - \frac{4\alpha}{\rho}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-\gamma(a+x)}\cos\gamma y\, d\gamma}{1+\gamma\alpha}\right],$$

где a — расстояние между линией и плоскостью, γ — переменная интегрирования.

Представим эту формулу в безразмерном виде:

$$4\pi\frac{V}{I_0\rho} = -\ln\frac{\left(\frac{x}{a}-1\right)^2+\left(\frac{y}{a}\right)^2}{\left(\frac{x}{a}+1\right)^2+\left(\frac{y}{a}\right)^2} + 4\frac{\alpha}{\rho a}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-\gamma a(1-x/a)}\cos\gamma a\frac{y}{a}\, d(\gamma a)}{1+\gamma a\frac{\alpha}{\rho a}}. \tag{39}$$

Отсюда следует, что потенциал в задаче Каспера в общем виде выражается функцией

$$\frac{V}{I_0\rho} = f\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}, \frac{\alpha}{\rho a}\right). \tag{40}$$

Безразмерная переменная интегрирования γa не войдет под знак функции (40), так как в процессе интегрирования она исключится.

Фрумкин для одного упрощенного случая поля получает решение

$$\frac{D_2-D_1}{D_1} = \frac{\Delta/l}{\frac{1}{\rho l}\left|\frac{d\eta}{dD_n}\right|+1}, \tag{41}$$

где $(D_2-D_1)/D_1$ — величина, характеризующая относительную неравномерность распределения тока, Δ/l — один из геометрических параметров, представленный в безразмерном виде, $d\eta/dD_n$ — поляризуемость электрода α.

Этот результат легко может быть представлен в виде

$$\frac{D_2-D_1}{D_1} = f\left(\frac{\Delta}{l}, \frac{\alpha}{\rho l}\right). \tag{42}$$

Сравнение равенства (40) и (42) с равенствами (22) и (31) показывает, что соотношения, являющиеся конкретными решениями задач поля, содержат под знаком функции те же параметры, наличие которых устанавливается при помощи теории подобия.

Выводы

Дано решение задачи моделирования электрических полей в электролитах методом теории подобия. При этом сформулированы условия подобия и установлен вид критериальных уравнений.

Белорусский институт
инженеров железнодорожного транспорта
БССР, Гомель

Поступила
13.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. I. N. Agar, T. P. Hoar, Disc. Faraday Soc., 1, 158, 1947.
2. Г. В. Форсблом, В. П. Машовец, Докл. АН СССР, 91, 593, 1953.
3. Л. И. Каданер, Научн. зап. Харьковского ин-та сов. торговли, 6, 261, 1957
4. Н. П. Гнусин, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 33, 13, 1955.
5. Ch. Kasper, Trans, Electrochem. Soc., 78, 131, 1940.
6. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 23, 1477, 1949.
7. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.
8. C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 98, 116, 1951.

THE THEORY OF MODELLING ELECTRICAL FIELDS OF ELECTROLYTES

N. P. Gnusin *(Gomel')*

Summary

Attempts to theoretically solve the problem of modelling the electrical fields of electrolytes made heretofore did not yield any decisive results. In this study a solution has been attempted with the aid of the similarity principle. It was shown that in order for two electrolytes in geometrically similar electrolysers to have similar electrical fields it is necessary and sufficient that the functions expressing the relation between the values or the dimensionless polarizabilities and for the dimensionless current densities should be identical.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 7

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА И МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Н. С. Ениколопян и И. М. Бельговский

Исследовав условия получения максимальных выходов стабильных омежуточных продуктов в сложных цепных реакциях, мы показали, о при данной температуре и данном составе реагирующих веществ суствует определенный предельный выход стабильных промежуточных одуктов, не зависящий от скорости зарождения, вырожденного разветения и гибели активных центров [1]. Существенное изменение скорости рождения и гибели активных центров может лишь уменьшить или увеичить время достижения максимальной концентрации стабильных прокуточных продуктов, практически не влияя на ее величину. Хотя веичина максимальной концентрации промежуточного вещества, будучи нкцией текущих концентраций реагирующих веществ, и зависит от врени своего наступления, однако, опыт показывает, что этот эффект незнаачелен [2, 3].

Исходя из этого, можно утверждать, что при образовании одного и о же стабильного промежуточного продукта из разных исходных веств в случае цепного протекания процесса максимальный выход СПП в осном будет определяться химической активностью, т. е. реакционной спообностью исходных веществ, а не условиями протекания процесса. Резе увеличение максимальных выходов стабильных промежуточных проктов при применении гетерогенных катализаторов связано в основном етерогенным протеканием всего процесса, а не с изменением скорости рождения или гибели активных центров. С этой точки зрения опредеенный интерес представляет сопоставление выходов формальдегида приислении метана и метилового спирта. Гомогенное окисление метана прокает по механизму $CH_4 \rightarrow CH_2O \rightarrow CO$. [4], при этом максимальный вы формальдегида не превышает 3% [5]. Применение различных гетероных катализаторов с целью увеличения выхода формальдегида не прио к существенным результатам.

При окислении метилового спирта на серебряном катализаторе выход рмальдегида составляет 80—90% [6]. Столь большая разница в выходах рмальдегида при окислении метана и метилового спирта не может быть яснена большей реакционной способностью метилового спирта (связь —Н в метиловом спирте менее прочна, чем в метане). Безусловно это ение связано с резким различием в механизме процесса.

Задачей настоящей работы является выяснение причин, приводящих толь большой разнице в выходе формальдегида при окислении метилоо спирта и метана.

Экспериментальная часть

Методика. Исследование проводилось на обычной вакуумной ановке (рис. 1). Реакционный сосуд представлял собой кварцевый индр длиной 180 *мм* и внутренним диаметром 38 *мм* (объем 160 *см*^{3}). оси цилиндра проходил кварцевый капилляр диаметром 0,55 *мм*, в ором помещался центральный спай дифференциальной термопары. Вто-

рой спай помещался в другом кварцевом капилляре, протянутом вдоль внеш
ней стенки сосуда. В работе использовались термопары: нихром-констан
тан 0,05 и 0,13 *мм*, хромель-алюмель 0,10 *мм*. Дифференциальная термо
пара подключалась к зеркальному гальванометру типа М 21-1 с чувстви
тельностью 10^{-9} А.

Система градуировалась при помощи двух термометров Бекмана и име
ла чувствительность порядка $1{,}5\cdot10^{-2}$ *град/мм* шкалы. Изменение давле
ния в реакционном сосуде по ходу реакции регистрировалось мембран
ным манометром чувствительностью 15—25 *мм* вод. ст./*мм* шкалы.

Для исследования кинетики реакции гомогенного окисления метило
вого спирта и метана стенки реакционного сосуда обрабатывалис

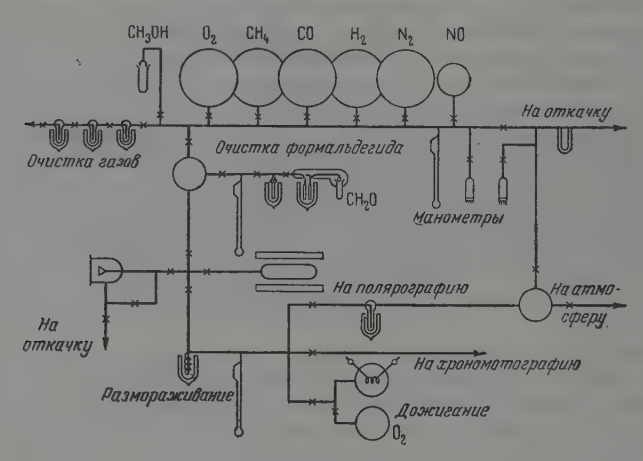


Рис. 1. Вакуумная установка для изучения газовых реакций окислений

2%-ным водным раствором тетрабората калия. Для исследования кинетик
реакции гетерогенного окисления метана и метилового спирта стенки реа
ционного сосуда покрывались пленкой металлического серебра. Покрыти
производилось испарением металлического серебра с молибденового н
гревателя в вакууме. Для этого внутри сосуда помещалась молибденова
проволока диаметром 0,7 *мм* в виде спирали, к которой были прикреплен
маленькие навески металлического серебра. Сосуд откачивался до давл
ния 10^{-5} *мм* рт. ст. и прокаливался, после чего молибденовая спираль н
гревалась электрическим током до 700—800°. При этом серебро медленн
испарялось и покрывало равномерным тонким слоем стенки сосуда. П
лученный таким образом слой серебра составлял примерно 2000 молек
лярных слоев.

Обычно реакция проходила за 3—7 мин. Анализ реакционной сме
производился через каждые 30 сек. Определялась концентрация оставш
гося метана, метилового спирта и кислорода и образовавшихся CO, H_2
CO_2, H_2 и CH_2O.

Содержание воды и двуокиси углерода определялось по кривым ра
мораживания. Сумма метилового спирта и формальдегида определяла
сжиганием их на нагретой платиновой проволочке в избытке кислоро
с последующим определением количества образовавшегося CO_2. Зат
формальдегид определялся отдельно при помощи полярографа. Анал
неконденсирующихся газов (метана, кислорода, окиси углерода и водор
да) проводился хроматографически.

Обсуждение результатов

Из литературных данных [7, 8] известно, что метиловый спирт при прочих равных условиях окисляется с большей скоростью, чем метан. Отсюда следует, что выход стабильного промежуточного продукта — формальдегида, который в обеих реакциях осуществляет вырожденное разветвление [9] (максимальная скорость реакции пропорциональна максимальной концентрации формальдегида), в случае гомогенного окисления метилового спирта должен быть выше, чем в случае окисления метана. Однако необходимо выяснить, может ли при гомогенном окислении метилового спирта образоваться такое большое количество формальдегида, как это имеет место в промышленных реакторах при применении серебряных или медных катализаторов. Для доказательства гомогенного характера реакции мы воспользовались методом раздельного калориметрирования [10, 11], согласно которому реакция гомогенна, если вычисленный теоретически разогрев в центре реактора строго совпадает с разогревом, измеренным на опыте. Теоретическое вычисление величины разогрева производится в предположении, что система стационарна, т. е. $\partial T/\partial t = 0$. Это может быть в том случае, если время релаксации температуры в реакционном сосуде намного меньше времени реакции. А. А. Ковальским [11] экспериментально было показано, что в случае гетерогенного тепловыделения (окисление медной проволоки) это допущение справедливо. В случае гомогенного тепловыделения справедливость этого допущения для обычно встречающихся реакций (скорость тепловыделения и ее изменение во времени) не была доказана. Ниже приводится расчет, доказывающий, что это допущение справедливо.

Теоретическое вычисление объемного разогрева в реакционном сосуде. Общее дифференциальное уравнение теплопроводности для задачи с гомогенным тепловыделением имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T + \frac{w}{C\rho}, \tag{1}$$

где a — коэффициент температуропроводности, $a = \lambda/C\rho$, в $м^2/час$,
λ — коэффициент теплопроводности в $ккал/м \cdot час. град$;
w — удельная скорость тепловыделения в $ккал/м^3 \cdot час$;
C — теплоемкость среды в $ккал/кг \cdot град$; ρ — плотность среды в $кг/м^3$.

Принимая условно реакционный сосуд за бесконечный цилиндр, будем решать задачу в цилиндрических координатах. Тогда уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{w}{C\rho}, \tag{2}$$

где r — радиус.

Если температура на стенках реакционного сосуда ($r = R$) поддерживается постоянной, а тепловыделение происходит равномерно по всему объему сосуда, то граничные условия для нашей задачи следующие:

$T(r, 0) = T_0$ задается начальная температура в сосуде,

$\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0$ условие максимальной температуры на оси сосуда (из соображений симметрии),

$T(R, t) = T_{ст}$ температура на стенке остается постоянной.

Разобьем всю реакцию на отдельные короткие интервалы, достаточно малые для того, чтобы считать скорость реакции постоянной ($w = \text{const}$). Для любого такого интервала решение уравнения может быть представлено в виде бесконечного ряда [12]:

$$\theta = 1 + \frac{1}{4}\mathrm{Po}\left(1 + \frac{2}{\mathrm{Bi}} - \frac{r^2}{R^2}\right) - \sum_{n=1}^{\infty}\left(1 + \frac{\mathrm{Po}}{\mu_n^2}\right) A_n I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) e^{-\mu_n^2 \mathrm{Fo}}, \tag{3}$$

где критерии теплового подобия:

$$\mathrm{Po} = \frac{wR^2}{\lambda\,|T_{ст} - T_0|} \text{ — критерий Померанцева,}$$

$$\mathrm{Bi} = \frac{\alpha}{\lambda} R \text{ — критерий Био,}$$

$$\mathrm{Fo} = \frac{at}{R^2} \text{ — критерий Фурье,}$$

α — коэффициент теплоотдачи в *ккал / м² час · град*;

$$\theta = \frac{T(r, t) - T_{\text{ст}}}{T_0 - T_{\text{ст}}} \text{ — относительная избыточная температура,}$$

A_n, μ_n — постоянные коэффициенты и корни характеристического уравнения, для определения которых составлена таблица,

I_0 — функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка.

Видно, что временна́я зависимость, характеризующая время релаксации температуры в системе, входит в решение через критерий Фурье. От его величины зависит значение всего ряда (3).

Оценим по величине первый член ряда. Для этого из таблиц находим числовые значения A_1 и μ_1 и подставляем их в выражение для общего члена ряда (3). Рассмотрим решение на оси сосуда, полагая $r = 0$. В нашем случае $\alpha = \infty$, $\mathrm{Bi} = \infty$; следовательно, $A_1 = 1{,}602$ и $\mu_1 = 2{,}6$;

$$N_1 = \left(1 + \frac{\mathrm{Po}}{\mu_1^2}\right) A_1 I_0\left(\mu, \frac{r}{R}\right) e^{-\mu_1^2 \mathrm{Fo}} = \left[1 + \frac{1}{2{,}6^2} \frac{wR^2}{\lambda (T_0 - T_{\text{ст}})}\right] \cdot 1{,}6 \cdot e^{-2{,}6^2 at/R^2},$$

где N_1 — первый член разложения.

Подставим в полученное выражение следующие значения величин, определенных для 90-й секунды реакции окисления метилового спирта в реакторе при 530°; $P_{0[CH_3OH]} = 50$ *мм* рт. ст., $P_{0[O_2]} = 50$ *мм* рт. ст. $w = 2{,}0 \cdot 10^3$ *ккал/м³·час*, $a = 2{,}3$ *м²/час*, $\lambda = 6{,}4 \cdot 10^2$ *ккал/м·час·град*, $(T_0 - T_{\text{ст}}) = \Delta T = 2{,}0°$, $R = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$ *м*.

Получаем

$$N_1 = 2{,}9 \cdot e^{-43000t},$$

где t — часы, или

$$N_1 = 2{,}9 \cdot e^{-12t},$$

где t — секунды

Таблица 1

t, сек.	N_1	t, сек.	N_1
0	2,9	0,4	0,024
0,1	0,87	0,5	0,007
0,2	0,26	1,0	0,00002
0,3	0,08		

Зависимость N_1 от времени t представлена на рис. 2.

Видно, что член N_1 со временем быстро стремится к нулю. Легко показать, что в любой момент времени все другие члены ряда пренебрежимо малы по сравнению с первым членом. Если интервал времени, в течение которого можно считать скорость реакции постоянной, достаточен для затухания рассмотренной функции $N_1(t)$ (т. е. ~0,5 *сек*), то для конца интервала в выражении (3) можно пренебречь всеми членами ряда по сравнению с единицей:

$$\theta = 1 + \frac{1}{4} \mathrm{Po}\left(1 + \frac{2}{\mathrm{Bi}} - \frac{r^2}{R^2}\right). \tag{4}$$

Преобразуем его, учитывая, что в случае постоянной температуры стенки $\alpha = \infty$ и $\mathrm{Bi} = \infty$. Имеем:

$$\frac{T(r, t) - T_{\text{ст}}}{T_0 - T_{\text{ст}}} = 1 + \frac{1}{4} \frac{wR^2}{\lambda (T_0 - T_{\text{ст}})} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right),$$

$$T(r, t) - T_0 = \frac{wR^2}{4\lambda}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right).$$

Обозначая $T(r, t) - T_0$ через ΔT, получаем выражение для разогрева в центре акционного сосуда:

$$\Delta T(0, t) = \frac{R^2}{4\lambda} w. \tag{5}$$

Правая часть выражения не зависит от времени, значит разогрев в реакционном суде успевает установиться за рассматриваемый промежуток времени и точно соотгствует скорости химической реакции. Применяя подобные рассуждения к последотельным отрезкам времени, получаем известную формулу для объемного разогрева стационарных условиях:

$$\Delta T(0, t) = \frac{R^2}{4\lambda} w(t). \tag{6}$$

и выводе формулы предполагалось постоянство теплопроводности реакционной еси λ. На самом деле теплопроводность смеси меняется, однако здесь это не существенно и конечный результат может быть записан в виде:

$$\Delta T(0, t) = \frac{R^2}{4} \frac{w(t)}{\lambda(t)} = \frac{Q(t)}{4\pi\lambda(t)}, \tag{7}$$

где Q — тепловыделение в единицу времени на единицу длины реакционного сосуда.

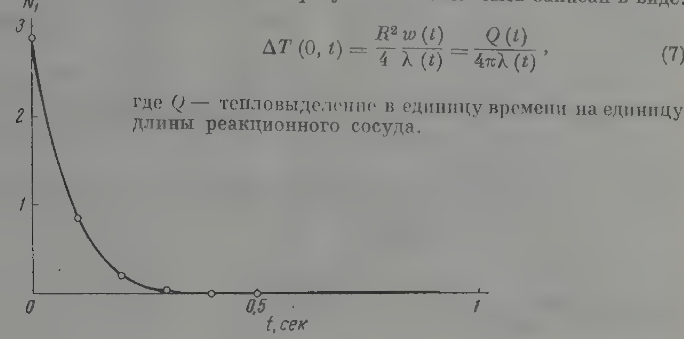


Рис. 2. Зависимость первого члена разложения от времени

Полученный результат свидетельствует о том, что при обычно наблюдаемых теплоделениях химической реакции и их изменениях во времени (w и dw/dt) условия теплоюводности в реакционных сосудах данного типа можно считать стационарными, . пренебрегать тепловой инерцией реакционной смеси.

Для сопоставления выходов формальдегида при окислении метана и тилового спирта исследовалась кинетика гомогенного окисления метана мпература 580°, давление 250 *мм* рт. ст. $CH_4 : O_2 = 1 : 1$) и метилового ирта (температура 490°, давление 106 *мм* рт. ст., $CH_3OH : O_2 = 1 : 1$). ыты проводились при разных температурах и давлениях с целью полуния сопоставимых скоростей реакции (рис. 3, 4). Хотя очевидно, что овия реакции (температура и давление) влияют на максимальный ход формальдегида, однако, как показывает опыт, это влияние невеко.

Максимальная концентрация формальдегида в случае окисления меа оказалась равной 1 *мм* рт. ст., а в случае окисления метилового спир4,7 *мм* рт. ст., т. е. в пять раз больше. Выходы формальдегида, рассчиные на прореагировавший метан и метиловый спирт, в обоих случаях зались очень низкими. Таким образом можно считать доказанным, большой выход формальдегида при окислении метилового спирта на ебряном катализаторе не связан с инициированием на серебряной похности активных центров, которые далее ведут гомогенное окисление илового спирта.

Остается показать, что в этой серии опытов реакция действительно гоенна. Для этого сопоставим рассчитанное значение разогрева с опыти. Использованные для теоретического вычисления величины разогреданные по теплопроводности газов при высоких температурах пред-

ставлены на рис. 5. Теплопроводность смеси газов рассчитывалась по адди-тивной схеме. Конвекция, вызванная разогревом, не учитывалась, так ка величина разогрева мала и, следовательно, конвекция незначительна Исходя из кинетических данных, представленных на рис. 3, 4, для момент

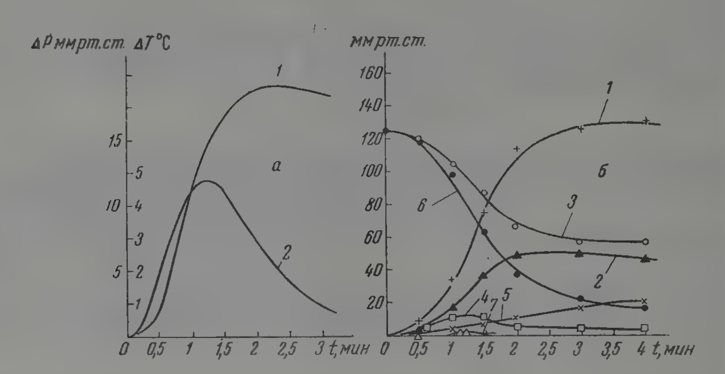


Рис. 3. Кинетика гомогенного окисления метана при 580° и давления 250 *мм* рт. ст. Смесь $CH_4 : O_2 = 1 : 1$. *а*: *1* — ΔP, *2* — ΔT; *б*: *1*—H_2O, *2* — CO, *3*—CH_3OH, *4* — H_2, *5*—CO_2, *6* — O_2, *7* — H_2CO

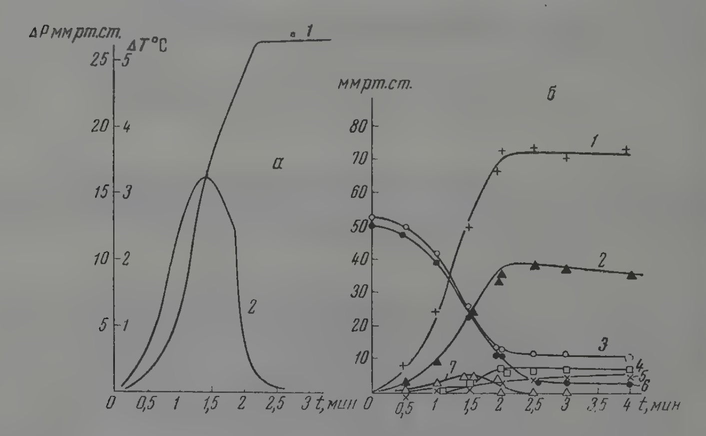


Рис. 4. Кинетика гомогенного окисления метилового спирта при 490° и давлении 106 *мм* рт. ст. Смесь $CH_3OH : O_2 = 1 : 1$. *а*: *1*— ΔP, 2—ΔT; *б*: *1* — H_2O, *2* — CO, *3* — CH_4, *4* — H_2, *5* — CO_2, *6* — O_2, *7* — H_2CO

максимальной скорости реакции получены следующие значения коэф-фициентов теплопроводности: при окислении метана $\lambda = 84 \cdot 10^{-3}$ *ккал/м · час* при окислении метилового спирта $\lambda = 64 \cdot 10^{-3}$ *ккал/м · час.*

Для вычисления скорости тепловыделения использовались следующи данные по энтальпии и теплоемкости газов [13] (табл. 2).

Данные по теплоемкости соответствуют средней величине в рассматри-ваемом интервале температур. Скорость тепловыделения рассчитывалас по формуле

$$w = \sum_{i=1}^{i=n} (\Delta H_i + C_{p_i} \Delta T) \frac{\Delta N_0}{\Delta t},$$

Таблица 2

	CH_4	CH_3OH	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2
H_{18}, *ккал/моль*	—17,87	—48,93	—57,84	—26,74	—84,45	0	0
$\cdot 10^3$, *ккал/моль*	9,51	14,7	8,66	6,8	4,8	6,87	7,0

де n — число компонентов в системе; $\frac{\Delta N}{\Delta t}$ — скорость изменения концентрации в *моль/м*$^3\cdot$*час* — определялась графически из кинетических данных. уммирование проводилось о всем компонентам. Получены следующие значения коростей тепловыделения: кисление метана $w = 6{,}7 \times 10^3$ *ккал/м*$^3\cdot$*час*; окисление етилового спирта $w = 3{,}1 \times 10^3$ *ккал/м*$^3\cdot$*час*; величина азогрева вычисляется по ормуле $\Delta T = w\ R^2/4\lambda$.

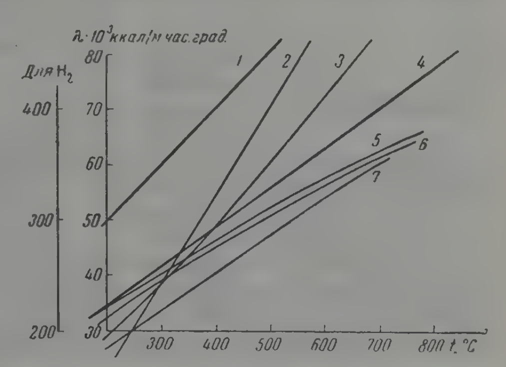


Рис. 5. Зависимость теплопроводности некоторых газов от температуры: *1* — CH_4, *2* — CH_3OH, *3* — H_2O, *4* — H_2, *5* — O_2, *6* — Co, *7* — CO_2

В табл. 3 сопоставлены ычисленные и измеренные на пыте значения разогревов в ентре реакционного сосуда. Результаты теоретическо- вычисления не очень стро- из-за трудности определения истинной теплопроводноти смеси.

Данные табл. 3 показывают, что реакции окисления метана и метилорго спирта, протекающие в сосуде, стенки которого промыты тетраборам калия, действительно гомогенны.

Окисление метана и метилового спирта на еребряном катализаторе. Опыты показали, что метан

Таблица 3

	$\Delta T_{выч}$	$\Delta T_{эксп}$
Окисление метана	5,1	4,7
Окисление метилового спирта	4,5	3,5

кисляется в присутствии серебра значительно медленнее, чем в чистом осуде в тех же условиях. Так, при 580° реакция шла очень медленно и 15 мин. выгорело только 10% метана, тогда как при той же температуре чистом сосуде реакция завершается за 3—4 мин. Кинетические кривые едставлены на рис. 6. Реакция не сопровождалась изменением объема. динственными продуктами реакции были вода и CO_2, что само по себе оворит о гетерогенном характере окисления метана на серебре. Кроме того, ли окисление метана идет в объеме, то оно должно ускоряться добавками формальдегида. Опыты показали, что добавки формальдегида не ускоряют окисление метана. Добавки к системе метана с кислородом ($CH_4 : O_2 =$

$=1:1$, $P_0=250$ *мм* рт. ст.) более 20 *мм* рт. ст. формальдегида при 580
приводили к вспышке формальдегида, а окисление метана не ускорялос

Вычисленный на основании кинетических кривых объемный разогре составляет 0,25° при условии, чт реакция чисто гомогенна:

$$\lambda_{\text{ср}} = 73{,}4\cdot 10^{-3}\ \frac{\text{ккал}}{\text{м}\cdot\text{час}\cdot\text{град}};$$

$$w = 2\cdot 10^{2}\ \frac{\text{ккал}}{\text{м}^{3}\cdot\text{час}};$$

$$R = 2\cdot 10^{-2}\ \text{м};$$

$$\Delta T = \frac{R^2}{4\lambda} w = 0{,}25°\ \text{C}.$$

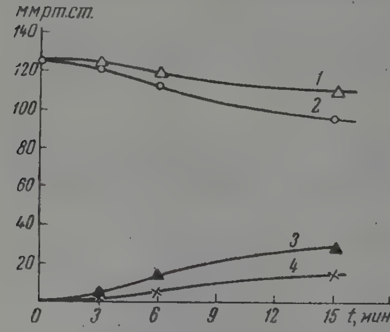


Рис. 6. Кинетика гетерогенного окисления метана на серебряном катализаторе при 580° и давлении 250 *мм* рт. ст. Смесь $CH_4 : O_2 = 1 : 1$

Расчет произведен для седьмо минуты реакции.

Измерения показали, что объем ный разогрев отсутствует с точность до 0,02°.

Таким образом, отсутствие разогрева в центре сосуда ($\Delta T = 0$), со став полученных продуктов (CO_2 и H_2O) и отсутствие влияния добаво формальдегида показывают, что медленная реакция окисления метана н серебре полностью гетерогенна. Тщательный анализ продуктов реакци

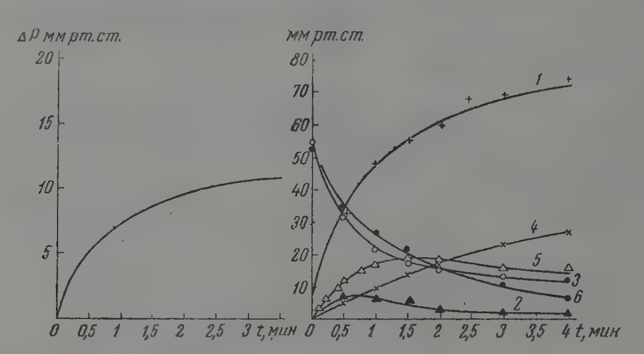


Рис. 7. Кинетика окисления метилового спирта на серебряном катализаторе при 370° и давлении 105 *мм* рт. ст. Смесь $CH_3OH : O_2 = 1 : 1$. *1* — H_2O, *2* — CO, *3* — CH_3OH, *4* — CO_2, *5* — H_2CO, *6* — O_2

на формальдегид показал, что формальдегид не образуется (содержани $CH_2O < 0{,}005$ *мм* рт. ст.).

Опыты по окислению метилового спирта в посеребренном сосуде пок зали, что спирт легче окисляется на серебре, чем в объеме. Так, быстра реакция окисления шла уже при 370°, т. е. на 120° ниже, чем в чистом с суде. Реакция имела чисто гетерогенный характер: объемный разогре полностью отсутствовал, изменилась кинетика процесса, рис. 7. Осно ные продукты — вода, CO_2, CO и формальдегид. Максимальная концентр ция формальдегида 19,5 *мм* рт. ст., что составляет 37% от исходного кол чества спирта. Наличие большой концентрации формальдегида в объем не привело к гомогенному окислению метилового спирта (объемный раз грев равен нулю). Это возможно в том случае, если на поверхности сере

а очень сильно обрываются цепи. Для доказательства были проведены пыты по окислению метилового спирта в реакторе, промытом тетраборафм калия при температуре, соответствующей каталитическому окислеию (370°). При этой температуре метиловый спирт окисляется очень едленно, но уже небольшие добавки формальдегида приводят к бурой гомогенной реакции (рис. 8). Таким образом, при температуре 370° ормальдегид способен зародить с больой скоростью активные центры. Неободимо было выяснить, зарождает ли ормальдегид активные центры на поерхности реакционного сосуда или в бъеме. Для этого исследовалось влияе инертного газа на скорость окисения метилового спирта в присутствии ормальдегида. Если активные центры арождаются на поверхности реакционго сосуда, то инертный газ либо долен уменьшать скорость реакции (гиель активных центров в объеме), либо вовсе не влиять на скорость реакии (гибель на поверхности), но не олжен ускорять реакцию. Опыт показл, что добавки азота увеличивают корость реакции окисления метилово спирта, т. е. формальдегид зарожает активные центры в объеме.

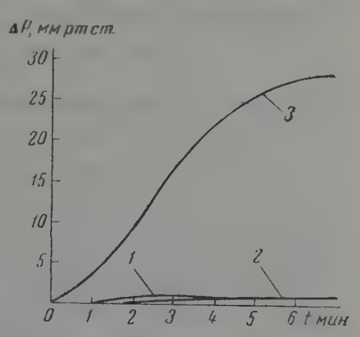


Рис. 8. Влияние добавок формальдегида на кинетику гомогенного окисления спирта: при 370°
1 — CH_2O — 8 *мм*, O_2 — 97 *мм*;
2 — CH_3OH — 53 *м*, O_2 — 52 *мм*;
3 — CH_3OH—53 *мм*, H_2CO—8 *мм*, O_2 — 52 *мм*

В случае окисления метилового спирта на серебре концентрация форльдегида в объеме составляла 20 *мм* рт. ст., т. е. в объеме с большой коростью образовывались активные центры, однако гомогенная реакция шла, что говорит о гибели активных центров на серебряной поверхости. Это предотвращает гомогенное окисление метилового спирта и, о самое главное, дальнейшее гомогенное окисление образовавшегося ормальдегида.

Из совокупности полученных данных следует, что при окислении метлового спирта на серебряном катализаторе реакция протекает через адию образования CH_2O, который в основном десорбирует в объем и стично окисляется на поверхности в CO_2 и H_2O. Поскольку на поверхости серебра активные центры погибают с большой скоростью, то десорированный в объем формальдегид дальше не окисляется. Метан же, подимому, в отличие от гомогенного окисления, на серебряном катализаре непосредственно окисляется в воду и CO_2, не проходя через стадию разования формальдегида.

Выводы

1. Решение уравнения теплопроводности показало, что для обычно блюдаемых скоростей реакции (скорости тепловыделения и ускорения роцесса) систему можно рассматривать как стационарную, т. е. метод здельного калориметрирования А. А. Ковальского к ней применим.

2. Показано, что при гомогенном окислении метана и метилового спир максимальный выход промежуточного продукта формальдегида в поеднем случае больше, чем в случае окисления метана, что находится в ответствии с большей реакционной способностью метилового спирта.

3. Исследование окисления метилового спирта на серебряном катализаре показало, что процесс протекает полностью гетерогенно через прожуточную стадию образования формальдегида, который в основном сорбируется в объем. Гомогенное окисление образовавшегося формаль-

дегида, а также метилового спирта полностью подавляется из-за гибели активных центров на поверхности серебра.

4. В случае окисления метана на серебряном катализаторе реакция, по-видимому, не проходит через промежуточную стадию образования формальдегида.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
18.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев, Г. П. Савушкина. Ж. физ. химии, 31, 865, 1958.
2. Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев. Докл. АН СССР, 118, 6, 1958.
3. Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев. Докл. АН СССР, 119, 3, 1958.
4. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, М. Б. Нейман, А. Б. Налбандян, Г. И. Феклисов. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., вып. 789, 1955.
6. А. А. Анисонян, С. Ф. Гудков, Н. С. Ениколопян, Н. С. Клейменов, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, А. Н. Сидоров. Газовое хозяйство, 6, 32, 1957.
6. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид. Госхимиздат, М., 1957.
7. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян. Ж. физ. химии, 34, 990, 1960.
8. K. M. Bell, C. F. H. Tipper. Proc. Roy. Soc., A 238, 256, 1956.
9. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян. Ж. физ. химии, 31, 851, 1957.
10. А. А. Ковальский, М. Л. Богоявленская. Ж. физ. химии, 20, 1925, 1946.
11. А. А. Ковальский. Диссертация ИХФ, Москва.
12. А. В. Лыков. Теория теплопроводности, Гостехтеоретиздат, М., 1952.
13. Теплотехнический справочник под ред. Я. И. Герасимова, М., 1957.

CATALYTIC OXIDATION OF METHANE AND METHYL ALCOHOL

N. S. Enikolopyan and *I. M. Bel'govskiĭ (Moscow)*

Summary

The solution of the thermal conductivity equations showed that for usually observed reaction rates (rate of heat evolution and acceleration of the process) the system may be considered as stationary, i. e. the Kovalskiĭ separate calorimetric method is strictly valid.

It has been shown that in the homogeneous oxidation of methane and methyl alcohol the maximum yield of the intermediate formaldehyde is greater in the latter case than in the case of oxidation of methane, which is in correspondence with the higher reactivity of methyl alcohol.

A study of the oxidation of methyl alcohol on a silver catalyst showed that the process is completely heterogeneous and passes through the intermediate stage of formaldehyde formation which is mainly desorbed into space. The homogeneous oxidation of the formaldehyde formed, as well as of methyl alcohol are completely suppressed, owing to the rapid annihilation of active centers on the silver surface.

In the case of methane oxidation on a silver catalyst the reaction evidently does not pass through the intermediate state of formation of formaldehyde.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXIV 1960 № 7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ СПИРТАМИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

III. СИСТЕМА ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ—МОНОХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА*

З. С. Друтман

В статьях [1, 2] было высказано предположение, что сложный харак-р изменения некоторых свойств системы этиловый спирт — уксусная ислота является результатом образования в системе различных соеди-ений, состав которых зависит от окружающей среды.

Представляет интерес выяснить, как скажется на состав образующих- в такой системе соединений увеличение реакционной способности кисло-ı. С этой целью была изучена система этиловый спирт — монохлор-ксусная кислота при 20, 40 и 60° по удельному объему, вязкости и удель-ой электропроводности. Кроме того, изучено изменение удельного объ-a, вязкости и диэлектрической проницаемости данной системы при растворении в четыреххлористом углероде при 40°.

Экспериментальная часть

Измерения диэлектрической проницаемости проводились по методу ений на частоте 1000 *кгц*.

Этот метод рассчитан для работы с очень плохо проводящими систе-ми. В силу этого нам не удалось измерить диэлектрическую проница-ость чистой системы, электропроводность которой оказалась значи-льной.

Предварительными опытами было установлено, что процесс этерифи-ции в системе не сказывается заметным образом на ее свойствах в те-ние 3—4 час. с момента образования системы. Поэтому все измерения оизводились тотчас после приготовления растворов.

Смеси готовились весовым путем. Растворы системы в четыреххлорис-м углероде готовились из изомолярных смесей компонентов с четырех-ористым углеродом объемным путем методом непрерывных изме-ний.

На рис. 1 приводятся изотермы удельного объема системы в функции с.% и изотермы вязкости системы в функции мол.%. При 20 и 40° ивые обрываются на 60—70 мол.% монохлоруксусной кислоты в силу го, что при более высокой концентрации кислота полностью не раство-ется в спирте. Значительная выпуклость к оси состава на кривых вяз-сти свидетельствует о разрушении ассоциированных комплексов ком-нентов системы. Вместе с тем незначительный перегиб в области экви-лекулярного соотношения компонентов говорит о наличии некоторого аимодействия между ними. По-видимому наложение обоих процессов иводит к аддитивному изменению удельного объема системы. Наличие аимодействия между компонентами системы отчетливо отражается на

---

* В экспериментальной части работы принимали участие Б. И. Колешко, В. Бернштейн и В. В. Киреева.

изотермах удельной электропроводности. Как следует из рис. 2, растворение монохлоруксусной кислоты в этиловом спирте приводит к резком[у] росту электропроводности. В области эквимолекулярного соотношени[я] компонентов электропроводность падает и на изотермах образуется минимум между двумя максимумами. С ростом температуры электропроводность системы возрастает, а минимум на изотермах углубляется. Исправление электропроводности на вязкость не изменяет характера изотер[м] электропроводности.

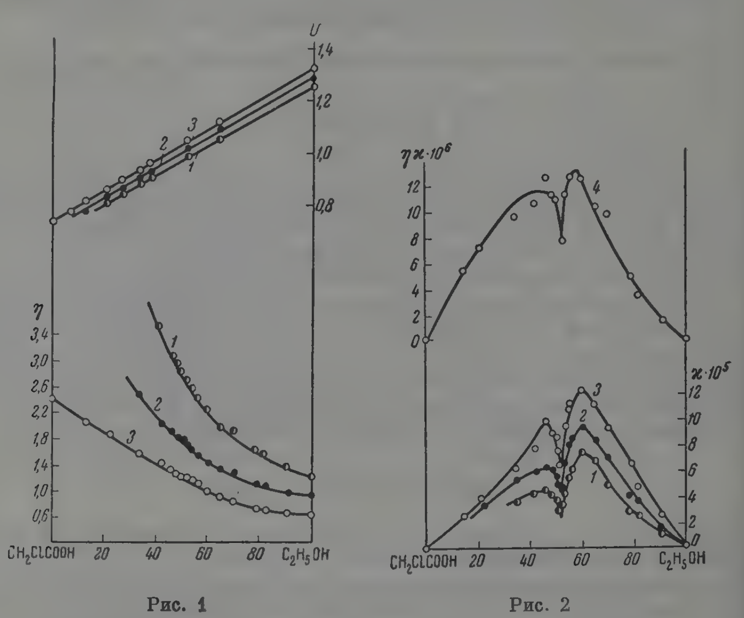


Рис. 1 **Рис. 2**

Рис. 1. Удельный объем и вязкость системы при 20, 40 и 60°: *1*—20°; *2* — 40°; *3* — 60°

Рис. 2. Удельная электропроводность системы при: *1* — 20°; *2* — 40° и *3* — 60°; *4* — электропроводность, исправленная на вязкость при 20°

Таким образом, изменение изученных свойств системы отражает н[е] только процесс диссоциации ассоциированных комплексов, но и процес[с] образования соединения из компонентов в соотношении 1 : 1.

Этот вывод находит подтверждение и во второй части исследовани[я] при изучении изменения свойств системы, растворенной в четыреххлористом углероде.

На рис. 3 изображена зависимость удельного объема системы в функци[и] вес. % и вязкости системы в функции мол. % при различном содержани[и] растворителя.

На рис. 4 приводятся результаты измерения диэлектрической проницаемости тех же растворов. Присутствие растворителя приводит к уменьшению выпуклости на изотермах вязкости, а на изотермах удельного обема и диэлектрической проницаемости появляется заметный перегиб, приходящийся на эквимолекулярное соотношение компонентов. С увеличением концентрации растворителя излом сглаживается, но кривые сохраняют некоторую выпуклость от оси состава. Возможно, что это является результатом наложения свойств нескольких соединений.

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать моляр-ую поляризацию системы в растворе, пользуясь уравнением Онзагера — ирквуда и правилом смешения. Расчет общей поляризации растворен-ых веществ производился по уравнению:

$$P_{2,3} = \left[\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9\varepsilon} + kd\right]\frac{M_1N_1}{dN_2} + \frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9\varepsilon}\,\frac{aM_2+bM_3}{d},$$

е ε и d — диэлектрическая проницаемость и удельный вес раствора; M_1, $_2$ и M_3 — молекулярные веса растворителя и растворенных веществ;

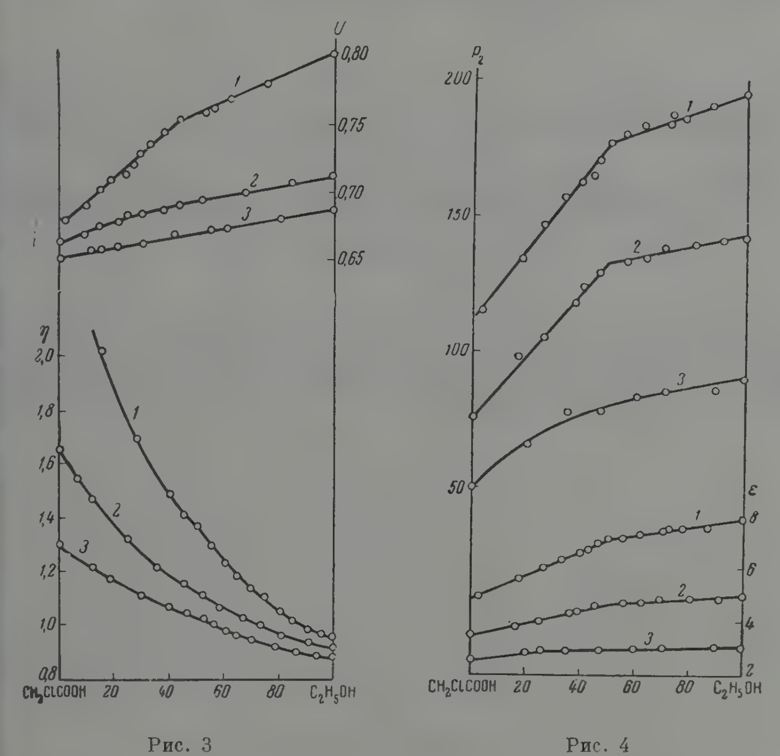


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Удельный объем и вязкость системы в присутствии четыреххлористого углерода: *1* — 40; *2* — 60 и *3* — 80 мол.% CCl_4

Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость и молекулярная поляризация системы в присутствии четыреххлористого углерода: *1* — 40; *2* — 60 и *3* — 80 *мол.%* CCl_4

и N_2 — молярные доли растворителя и смеси растворенных веществ астворе; a и b — молярные доли растворенных веществ в растворе дан-й концентрации; k — удельная поляризация растворителя.

Результаты расчета представлены на рис. 4 в виде диаграммы зависимос-молярной поляризации растворенных веществ от их соотношения, вы-кенного в мол.%. Как видно из рисунка, изменение поляризации си-мы в точности передает характер изменения диэлектрической прони-емости, причем излом на диаграмме $P_{2,3}$ — состав выражен значительно че, чем на диаграмме ε — состав, и также приходится на эквимолеку-рное соотношение компонентов.

Выводы

В системе этиловый спирт — монохлоруксусная кислота имеет мест образование соединения эквимолекулярного состава. Но не исключен возможность образования соединений иного состава.

Черновицкий государственный университет

Поступила
20.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. З. С. Друтман, Ж. общ. химии, 25, 30, 1955.
2. З. С. Друтман, Ж. физ. химии, 33, 822, 1959.

THE PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF SYSTEMS FORMED BY ALCOHOLS AND ORGANIC ACIDS

III. SPECIFIC VOLUMF, SPECIFIC ELECTROCONDUCTIVITY, VISCOSITY AND DIELECTRIC POLARIZATION OF THE SYSTEM ETHYLALCOHOL—MONOCHLOROACETIC ACID

Z. S. Drutman *(Chernovitsi)*

Summary

A study of the specific volume, viscosity, electroconductivity and dielectric pol rization of the system ethyl, alcohol—monochloroacetic acid leads to the conclusion th besides break down of associated complexes the formation takes place in the system compounds of equimolar composition.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

МЕХАНИЗМ СУЛЬФИДНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА

П. В. Гельд и А. К. Красовская

В противоположность процессу оксидной коррозии, изучению особен-стей взаимодействия железа с парами серы посвящено чрезвычайно раниченное число исследований [1—8], в большинстве из которых к му же использовались технические материалы. Так, в работах [1—5] учались скорости и условия формирования сульфидной окалины, об-зующейся на чугунных и стальных изделиях, находящихся в контакте ри высоких температурах) с высшими сульфидами переходных метал-в. В статьях [6, 7] была отмечена глубокая аналогия процессов оксид-й и сульфидной коррозии железа. На основании этого обсуждался воз-жный механизм взаимодействия, который включает (по мнению авторов) ап встречной реакционной диффузии частиц серы и железа. Напротив, торы работы [8] (выполнившие единственное нам известное кинети-ское исследование взаимодействия паров серы с чистым железом при 0°) пришли к выводу о том, что рассматриваемый процесс хорошо опи-вается уравнениями теории Вагнера и сводится к односторонней диф-зии катионов железа через сульфидный покров*.

Эти противоречия в оценке механизма сульфидной коррозии железа, также скудность сведений о кинетических особенностях взаимодействия стых реагентов делали целесообразным постановку новых исследова-й, результаты которых приводятся ниже. Их проведение представляло вестный интерес также и потому, что рассматриваемый процесс имеет только частное значение (служба металлических деталей, например жиговых печей, в контакте с высшими сульфидами и парами серы), но общие, в связи с возможностью проверки еще на одном объекте справед-вости существующих теорий газовой коррозии.

Экспериментальная часть

Материалы. Перед употреблением реактивная сера подвергалась обычным емами химической очистке, а затем двукратной перегонке в вакууме. Металли-кие образцы готовились из ленты армко-железа. Они имели форму параллелепипеда сторонами 0,1 × 10 × 30 *мм*. Для выяснения роли межфазовых взаимодействий перед опытом подвергались различной обработке: а) часть из них полировалась, омывалась в спирте и эфире, а затем отжигалась в глубоком вакууме при 460° в течение час.; б) вторая группа образцов перед промывкой и указанной термообработкой не по-овалась, а травилась в слабом растворе азотной кислоты; в) некоторые образцы, для большего изменения рельефа их поверхности, подвергались либо глубокому трав-ию азотной кислотой, либо шлифовке шкуркой № 1. Вес образцов составлял около —250 *мг* и мало менялся от опыта к опыту.

Методика исследования. Изучение кинетики взаимодействия паров ы с металлами связано с трудностями, обусловленными легкой конденсацией образной серы. Поэтому в ряде случаев [8] используют герметичные ампулы. Их ользование, однако, связано с известными неудобствами: а) необходимостью из-овления большого числа реакторов; б) затруднительностью отпайки ампул, в ко-

* К аналогичному выводу пришли также авторы работы [9], с которой мы озна-лились по окончанию исследования.

торых образец подвешивается на кварцевых индикаторах, позволяющих осуществлят непрерывный контроль за их весом; в) невозможностью вакуумной тренировки уста новки и реагентов в процессе их разогрева. В связи с этим была использована уста новка, в которой реакционный сосуд (кварцевая трубка диаметром 30 *мм*) отсоединял ся в нужный момент от вакуумной установки при помощи серного клапана. Внутр реактора (рис. 1) подвешиваются кварцевые весы Мак-Бена с образцом и платиновы указателем, положение которого фиксируется микроскопом МИР-1. Чувствительност весов составляла от 1 до 3 *мг/деление*, что обеспечивало вполне достаточную точност измерений (~ 1%). В нижнюю часть реакционной трубки помещался вкладыш и молибденового стекла, заканчивающийся в верхне части стаканчиком, в который загружалась сера. Меж ду вкладышем и реакционным сосудом оставался не большой зазор (0,3—0,5 *мм*), заполняющийся при про ведении опыта конденсирующейся серой.

Для обеспечения возможности проведения опыто при разных парциальных давлениях серы и темпера турах образца использовалась вертикальная подвиж ная печь с двумя независимыми нагревателями. Со дание изотермических зон обеспечивалось массивным никелевыми вкладышами. Измерение и регулировка тем пературы осуществлялись обычными потенциометрич кими устройствами (платиновая термопара, потенцио метр ПП и автоматический электронный регулято ЭПД-17). Давление паров серы в реакционном сосуд регулировалось температурой подогрева стаканчика серой.

Порядок проведения опытов был следующий. Посл загрузки серы и образца установка собиралась и тща тельно дегазировалась. Сдвинутая вверх печь разогр валась — в верхнем каскаде — до температуры прове дения опыта, а в нижнем — до соответствующей жела емой упругости паров серы. Для улучшения дегазаци системы и уменьшения ее инерции печь первоначаль но надвигалась на реактор настолько, чтобы образе постепенно прогревался, а сосуд с серой оставалс практически при комнатной температуре. Лишь посл прогрева основной части реакционного сосуда и образц печь устанавливалась в рабочее положение, и начиналс опыт. Как показали контрольные исследования, плав ление и прогрев серы до нужной температуры осущест влялись относительно быстро (3—4 мин.) и легко об наруживались на кинетических кривых (см. ниже).

Описанное устройство позволяло проводить иссле дования в широком интервале температур без сущест венной инерции. При этом наблюдалась относительн хорошая воспроизводимость результатов [± (5—10)% подтверждающая пригодность выбранной методики только для изучения сульфидной коррозии металло но и для проведения кинетических исследований с и пользованием различных легко конденсируемых реаге тов (фосфор, селен и др.).

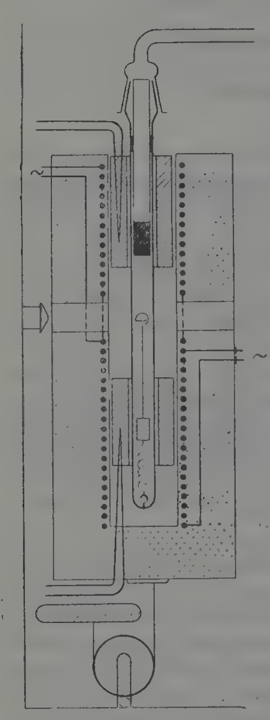


Рис. 1. Схема экспериментального устройства для исследования кинетики взаимодействия железа с парами серы

К и н е т и ч е с к и е и с с л е д о в а н и я. Первая серия опыт была проведена при давлении паров серы, равном примерно 10 *мм* рт. с (чему соответствовала температура нижнего термостата печи $t \sim 235°$) температуре образца в 400°. В этих условиях изучалось выполнение па раболического закона окисления, а также зависимость кинетически показателей процесса от характера обработки поверхности образцов глубины первичного вакуума.

Как показала обработка результатов опытов, квадрат удельного при роста веса образца $(\Delta P/S$, *мг/см*$^2)^2$ меняется со временем линейно, ч указывает на выполнимость параболического закона.

Константа скорости k этого закона определялась, как обычно, гр фически. Полученные при этом данные приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, несмотря на существенно различные условия пр ведения опыта k менялась относительно мало (±10%), и колебания ее зн чений не выходили за пределы обычного разброса, обусловленного з

Таблица 1

Константы (k) параболического закона окисления армко-железа парами серы ($p_{S_2} = 10$ мм рт. ст.) при 400°

№ опытов	Начальный вакуум, мм рт. ст.	Обработка образца	k, мг²/см⁴ мин	$\Delta k = k_{ср} - k$ мг²/см⁴ мин
49	10^{-3}	Полировка	0,036	+0,004
51	10^{-3}	»	0,034	+0,002
53	10^{-2}	»	0,035	+0,003
62	10^{-2}	»	0,029	—0,003
63	10^{-2}	»	0,029	—0,003
64	10^{-2}	»	0,031	—0,001
65	10^{-2}	Деформация	0,032	±0,000
68	10^{-2}	Травление	0,029	—0,003
21а	10^{-5}	»	0,033	+0,001
21а	10^{-5}	»	0,033	+0,001
	$k_{ср} = (0,032 \pm 0,003)$ мг²/см⁴ мин			

рудненностью строгой воспроизводимости температуры, времени прогре-а, наличием примесей и т. д. Таким образом результаты выполненных сследований показали, что кинетические характеристики процесса от-

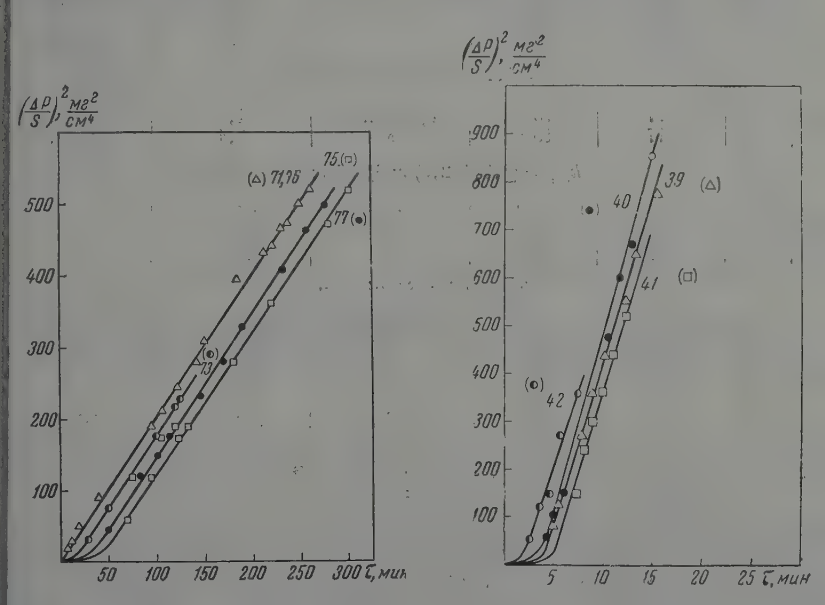


Рис. 2. Кинетика сульфидирования армко-железа при 500°

Рис. 3. Кинетика сульфидирования армко-железа при 700°

осительно мало чувствительны к состоянию исходной поверхности об-разцов и возможному присутствию в газовой фазе следов кислорода.

Аналогичные результаты были получены и при более высоких темпе-ратутах. Оказалось, что и при 450, 500, 600, 700 и 800° кинетика взаимо-действия железа с парами серы подчиняется параболическому закону. Это, в частности, видно из рис. 2 и 3, иллюстрирующих результаты не-которых из опытов, проведенных при 500 и 700°, а также сводного графи-ка, представленного на рис. 4.

Как и при низкотемпературных исследованиях, в этой серии опытов (табл. 2) не удалось установить зависимость константы скорости взаимодей-

Таблица 2

Константы (k) параболического закона окисления армко-железа парами серы при 500—800° С

t, °C	№ опытов	p_{S_2}, *мм* рт. ст.	Начальный вакуум, *мм* рт. ст.	Обработка образца	k, *мг²/см⁴ мин*	$\Delta k = k_{ср} - k$ *мг²/см⁴ мин*
500°	75	10	10^{-4}	Полировка	1,80	+0,06
	76	10	10^{-4}	»	2,08	+0,34
	77	10	10^{-4}	»	1,95	+0,21
	78	120	10^{-3}	»	2,00	+0,26
	81	10	10^{-4}	»	2,00	+0,26
	15а	10	10^{-3}	Травление	1,10	—0,64
	18а	120	10^{-3}	»	1,62	—0,12
	19а	120	10^{-4}	»	1,90	+0,16
	20а	120	10^{-5}	»	1,80	+0,06
	12а	15	10^{-2}	»	1,50	—0,24
	4а	10	10^{-4}	»	1,25	—0,49
	9а	10	10^{-4}	»	1,25	—0,49
	5а	70	10^{-4}	»	1,84	+0,10
	6а	70	10^{-4}	»	2,22	+0,48
	7а	70	10^{-4}	»	1,67	—0,07
	8а	70	10^{-4}	»	1,50	—0,24
	9а	70	10^{-4}	»	1,25	—0,49
			$k_{ср} = (1,74 \pm 0,2)$ *мг²/см⁴ мин*			
600°	25	17	10^{-3}	Травление	11,3	+ 2,6
	26	17	10^{-3}	»	6,1	— 2,6
			$k_{ср} = (8,7 \pm 2,6)$ *мг²/см⁴ мин*			
700°	39	20	10^{-4}	Полировка	65	—
	40	30	10^{-5}	»	66	—
	41	30	10^{-4}	»	66	—
			$k_{ср} = 66$ *мг²/см⁴ мин*			
800°	29	80	10^{-5}	Травление	172	— 6
	30	80	10^{-5}	»	167	—11
	32	80	10^{-5}	»	190	+12
	34	80	10^{-5}	Полировка	167	—11
	35	80	10^{-5}	»	182	+ 4
	36	80	10^{-5}	»	179	+ 1
			$k_{ср} = (176 \pm 8)$ *мг²/см⁴ мин*			

ствия ни от обработки поверхности образцов, ни от качества дегазации установки. Более того, сопоставление результатов, полученных в низкотемпературных опытах, проведенных при существенно различных парциальных давлениях паров серы (например при 500° колебания p_{S_2} составляли от 10 до 120 *мм* рт. ст.), также не обнаружили закономерной связи k и p_{S_2}.

Разумеется, как это видно из табл. 2, независимость k от p_{S_2}, глубины первичного вакуума и характера обработки поверхности образцов относятся лишь к случаю роста толстых сульфидных покровов при низких температурах (500°). Выполненные эксперименты не дают ответа на вопрос о кинетических характеристиках процесса формирования и роста тонких окалин, так как использованная экспериментальная установка отличалась некоторой термической инерцией и отбором паров серы (на формирование клапана) в начальные периоды взаимодействия. По-видимому, именно этими обстоятельствами и обусловлены уклонения от параболической зависимости в начальные периоды взаимодействия (рис. 2 и 3).

Обсуждение результатов

Процесс сульфидной коррозии, как и другие виды газовой коррозии, евидно, начинается с адсорбции паров серы на поверхности металла последующего формирования и роста окалины. В установившемся процессе, в связи с этим, можно с некоторыми упрощениями выделить стадии сорбции паров серы, реакционной диффузии и кристаллохимических ревращений.

Достаточно строгое выполнение параболического временного закона исления при всех исследованных температурах и давлениях паров серы

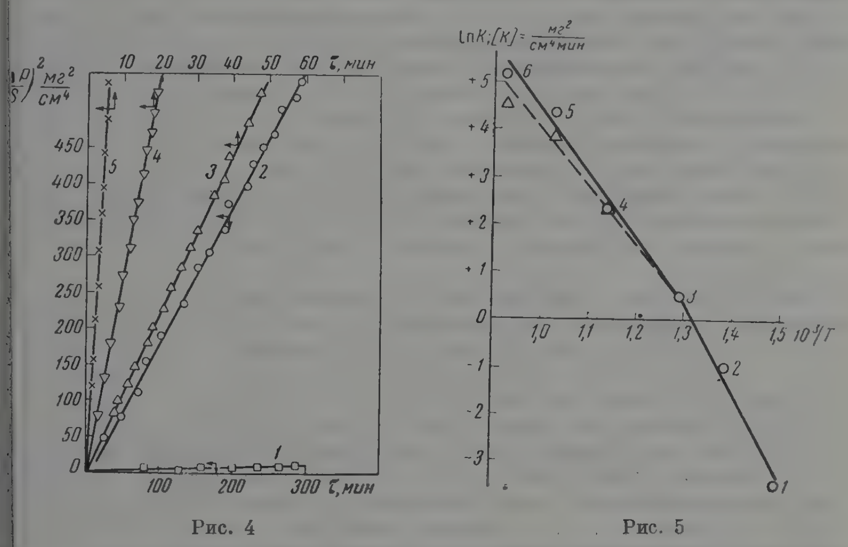


Рис. 4 Рис. 5

с. 4. Влияние температуры и времени на коррозию армко-железа парами серы: *1* — 400°; *2* — 500°; *3* — 600°; *4* — 700°; *5* — 800°

с. 5. Зависимость константы параболического закона от температуры: *1* — 400°; – 450°; *3* — 500°; *4* — 600°; *5* —700°; *6* — 800°. Пунктирная линия — после приведения экспериментальных данных к одному давлению

зволяет говорить о том, что определяющим скорость этапом взаимодейвия является реакционная диффузия. Не останавливаясь в настоящей атье на конкретизации ее особенностей, хотелось бы пока лишь отметь, что она осуществляется в результате встречного перемещения часц серы и железа. Это, в частности, следует из того, что сульфидный покв на поверхности железа, с одной стороны, оказывается не напряженм, а с другой — органически сросшимся с металлическим остатком. едует заметить, что обсуждаемая особенность взаимодействия, более дробному обоснованию которой будет посвящена следующая статья, азывает на сомнительность выводов авторов работы [8], согласно корым сульфидная коррозия железа осуществляется в результате одноронней диффузии катионов железа. В связи с этим и их модель взаодействия, основанная на предположении, что скорость процесса опреляется диффузией катионов железа и может быть оценена, основываясь выводах теории Вагнера, является весьма приближенной.

Фактически, как говорилось выше, имеет место не односторонняя, а тречная диффузия железа и серы. Более того, исходя из значительного ельного веса ковалентных связей в решетке пирротина, а также большого змера анионов S^{2-}, можно предполагать, что поток серы в значительй мере носит квазиатомный характер.

Наконец, малая чувствительность кинетических характеристик вза-имодействия к парциальному давлению паров серы (при 500°), так же как и выполнимость параболического закона, указывает на быстроту меж-фазовых взаимодействий и, в частности, легкость перестройки решетки железа в решетку пирротина.

Как известно, достаточно часто константы скоростей коррозионных процессов меняются с температурой по экспоненциальному закону. С целью проверки применимости этой закономерности для характеристик рассматриваемого взаимодействия был построен график в координатах $\ln k - 1/T$.

Из рис. 5 видно, что усредненные экспериментальные данные обобща-ются кривой, которая в первом приближении может рассматриваться как сочленение двух прямолинейных участков. При этом высокотемператур-ная ветвь этой зависимости характеризуется меньшим наклоном, а низко-температурная — большим. Излом кривой $\ln k = f(1/T)$ наблюдается в области температур от 500 до 600°. Энергия активации процесса при высоких температурах, рассчитанная обычными методами, составляет $E_1 = 27$ *ккал*. При этом необходимо иметь в виду следующее. Эксперимен-тальные значения констант параболического закона при 600, 700 и 800° были получены при разных давлениях, равных соответственно 17, 30 и 80 *мм* рт. ст. Если, следуя работе [8], положить, что $k \sim \sqrt[6]{p_{S_2}}$ и привести результаты измерений к одному давлению паров серы, то, как это видно из рис. 5, им будет соответствовать энергия активации, близкая к $E_1' = 23{,}3$ *ккал/моль*. Эта величина немногим отличается от установленной в работе [9] энергии активации $E = 20{,}6$ *ккал/моль*.

Следует отметить, что эти значения существенно меньше установленных для процесса окисления железа кислородом, для которого ряд авторов (см., например, [10]) нашли $E = 45$ *ккал/моль*. По-видимому, относитель-но небольшие энергетические осложнения, возникающие при реакционной диффузии в пирротине, обусловлены малой компактностью его решетки, а также широкой областью его гомогенности (дефектности).

В низкотемпературной области энергия активации взаимодействия заметно больше и составляет $E_2 = 37$ *ккал/моль*.

Наличие излома на температурной зависимости константы скорости указывает на изменение условий коррозии и характера наиболее медлен-ной стадии процесса. Причину этого обстоятельства, по-видимому, сле-дует искать (так же как и в случае окисления меди [11]) в изменении струк-туры сульфидного покрова и, в частности, возможности формирования двухслойной окалины.

Действительно, при низких температурах (<550°) в изученном интер-вале давлений паров серы термодинамически устойчивым по отношению к газовой фазе сульфидом является пирит, что делает достаточно вероят-ным образование на пирротиновой подкладке наружного слоя пирита. При более высоких температурах (>600°) пирит неустойчив, и сульфид-ная окалина состоит лишь из одного слоя пирротина. При учете структур-ных особенностей сульфидов железа (пирротин — дырчатая фаза пере-менного состава, в которой вакансии статистически распределены в желез-ной подрешетке троилита; пирит — комплектная решетка типа поварен-ной соли) кажется достаточно ясной причина роста энергии активации при переходе от высоких температур к низким.

Для непосредственного подтверждения этих предположений были выполнены рентгеноструктурные исследования окалины с использова-нием железного антикатода ($\lambda_{K_\alpha} = 1{,}9321$ Å). Изучение тонкой окалины (толщиной $\sim 10^{-6}$ *см*), полученной на железе при 350° и $p_{S_2} = 10$ *мм* рт. ст., обнаружило ее двухфазность — в ней присутствовали как пирротин, так и пирит. Аналогичную структуру имели и более толстые окалины, выр

ленные при низких (<550°) температурах. Сопоставление результатов съемок со шлифа и дебаеграмм показало, что их поверхностный слой состоит из пирита, имеющего значительно меньшую толщину, чем глубинный — пирротиновый.

Как и следовало ожидать, сульфидный покров, образовавшийся на железе при более высоких температурах (<600°), был однофазным — съемки со шлифа и дебаеграммы обнаруживали присутствие в нем лишь пирротина.

Изучение фазового состава окалин различной толщины (полученных при температурах ниже 550° в течение различного времени — до 36 час.) показало, что в них соотношение между слоями пирротина и пирита остается примерно неизменным. По-видимому, это связано с затрудненностью диффузии через слой пирита и быстротой перестройки решетки FeS в FeS_2, на которую обращали в свое время внимание авторы [8].

Следует заметить, что подобное соотношение между толщинами наружного и внутреннего слоев двухфазной окалины неоднократно отмечалось и в случае оксидной коррозии. В частности, при окислении меди (по отмеченным выше причинам) наружный слой CuO оказывался примерно в 1000 раз тоньше внутреннего слоя Cu_2O [12], что также связано со структурными особенностями соединений высшей и низшей валентности.

Далее, именно в связи с образованием наружного слоя пирита кинетические характеристики взаимодействия при 500° не зависели от давления серы (несмотря на его стократное изменение), т. е. вели себя так же, как в случае оксидной коррозии меди [11].

Наконец, рентгеноструктурные исследования сульфидных покровов не обнаружили в них признаков внутреннего напряжения (четкие, не размытые линии и отсутствие заметных искажений в соотношении интенсивностей отдельных линий). Начиная с 600° (и выше), в окалине заметно развитие процесса рекристаллизации, что легко обнаруживается не только рентгенографически, но и визуально.

Текстурограммы *, снятые с образцов, полученных при 500 и 600°, обнаружили слабосовершенную текстуру роста в слое пирита и ее отсутствие в слое пирротина.

Выводы

1. Изучена кинетика окисления железа парами серы при 400—800°.
2. Окисление железа парами серы подчиняется параболической временной зависимости. Скоростьопределяющим этапом процесса является диффузионная его стадия, в то время как межфазовые взаимодействия осуществляются относительно быстро (при 500°).
3. Сульфидный покров, образующийся на железе (при $p_{S_2} = 10$—00 *мм* рт. ст.), либо однофазен ($t > 600°$) и состоит из пирротина, либо двухфазен ($t < 550°$) и образован слоями FeS и FeS_2. В этих условиях пирит образует весьма тонкую поверхностную пленку. Перестройка решетки пирита в пирротин протекает неупорядоченно и со скоростью, существенно большей, чем диффузионная стадия процесса. Образование на сульфидном покрове пленки FeS_2 ведет к росту кажущейся энергии активации процесса от 25 до 37 *ккал*.

Поступила
20.X.1958

* Выполненные Е. Б. Бланковой, которой приносим свою признательность.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Шабалин, Хим. пром-сть, № 11, 37, 1928.
2. А. В. Смирнов, Хим. пром-сть, № 8, 5, 1938.
3. П. Д. Курочкин, Тр. Моск. ин-та стали, № 19, 211, 1941.
4. А. А. Горшков и А. А. Израилевич, Уральский политехн. ин-т, 1946, отчет № 1571.
5. А. А. Израилевич, Уральский политехн. ин-т, Диссертация, 1948.
6. П. В. Гельд и О. А. Есин, Ж. прикл. химии, 19, 678, 1946.
7. П. В. Гельд и О. А. Есин, Ж. прикл. химии, 19, 861, 1946.
8. K. Hauffe u. A. Rahmel. Z. phys. Chem., 199, 159, 1952.
9. R. A. Meussner u. C. E. Birchenall, Corrosion, 13, 79, 1957.
10. Скорость окалинообразования на металлах и сплавах. Уч. зап. ЛГУ, № 175, 1954.
11. R. F. Tylecote, J. Inst. Metals, 78, 259, 1950.
12. К. Хауффе. Сб. «Успехи физики металлов», ч. I, Металлургиздат, 1956, стр. 82.

MECHANISM OF THE SULFIDE CORROSION OF IRON

I. KINETIC CHARACTERISTICS OF THE PROCESS

P. V. Gel'd, A. K. Krasovskaya *(Sverdlovsk)*

Summary

The results are described of the gravimetric and X-ray analyses of the interaction between iron and sulfur vapor over the temperature range 400—800° C. The parabolic time law was found to hold. The two sided character of diffusion of sulfur particles and iron through the sulfide coating, the rate of which determines the kinetic properties of the over-all process has been demonstrated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

О РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ВОДЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А. Ю. Намиот

Зависимость от давления растворимости газов в различных жидкостях, в том числе и в воде, во многих случаях хорошо передается уравнением Кричевского — Казарновского:

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln k_2 (p_1^0, T) + \bar{v}_2^* (p - p_1^0). \quad (1)$$

Здесь f_2— летучесть растворенного газа, N_2— его мольная доля в жидком растворе, $k_2 = \lim\limits_{N_2=0} \frac{f_2}{N_2}$ — коэффициент Генри, p_1^0— давление пара растворителя, $\bar{v}_2^*$ — коэффициент.

При выводе уравнения (1) предполагалось, что коэффициент $\bar{v}_2^*$ имеет значение парциального мольного объема растворенного компонента в бесконечно разбавленном растворе. В дальнейшем было установлено [1], что для растворов различных газов во многих органических жидкостях измеренные значения парциальных мольных объемов растворенных газов значительно отличались от величины коэффициента $\bar{v}_2^*$ в уравнении (1). Это обстоятельство указывало на эмпирической характер уравнения (1).

Кричевским и Ильинской было предложено уравнение [1], учитывающее влияние концентрации на отношение f_2/N_2

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln k_2 (p_1^0, T) + \int\limits_{p_1^0}^{p} \bar{v}_2 \, dp - A (p, T) (1 - N_1^2). \quad (2)$$

Здесь $\bar{v}_2$— парциальный мольный объем растворенного газа в его бесконечно разбавленном растворе; A — коэффициент, не зависящий от состава; N_1 — мольная доля растворителя.

Экспериментальное подтверждение уравнения (2) до последнего времени было получено только для растворов газов в органических жидкостях [1], а не для растворов газов в воде, что в значительной степени было связано с трудностью определения объема воды, насыщенной под давлением мало растворимыми газами.

Выполненные недавно при высоких давлениях измерения объемов растворов в воде метана, азота и углекислого газа [2] дают возможность провести проверку применимости уравнения (2) для растворов перечисленных газов в воде при 25° и давлениях до 450 *атм*.

Данные по растворимости, использованные при проверке уравнения (2), были взяты из соответствующих экспериментальных работ [3—7]. Значения летучести метана и азота — из расчетов Сейджа и Леси [8], значения летучести углекислого газа из работы [9], а значения летучести жидкого углекислого газа были рассчитаны нами.

Коэффициенты Генри k_2 были рассчитаны по данным растворимости газов в воде при атмосферном давлении [10].

Величины парциальных мольных объемов при давлении в 430 *атм* были взяты из работы [2] как среднее определений для давлений 415—440 *атм*.

Изменение объема с давлением определялось по уравнению

$$\bar{v}_p = \bar{v}_{430} [1 + \bar{\beta} (430 - p)], \quad (3)$$

где $\bar{v}_p$ — парциальный мольный объем при давлении p; $\bar{v}_{430}$ — парциаль-

ный мольный объем при давлении 430 *атм*; $\bar{\beta}$ — коэффициент сжимаемости парциального мольного объема.

Коэффициенты сжимаемости $\bar{\beta}$ были взяты из работы [2] (таблица) *.

Коэффициенты сжимаемости парциальных мольных объемов растворенных в воде газов при 25°

Газ	Интервал давления, *атм*	Содержание растворенного газа, *см³/г*	$\bar{\beta}\cdot 10^4$
Метан	150—450	2,80; 3,0	1,5 ± 1,5
Азот	200—450	2,7; 2,1	4,0 ± 1,5
Углекислый газ	220—420	11,5; 18,1	0,0 ± 0,3

Учитывая, что в пределах точности определения парциального мольного объема зависимость его от концентрации не была установлена, принималось, что используемые значения парциального мольного объема не отличались от соответствующих значений при бесконечном разбавлении.

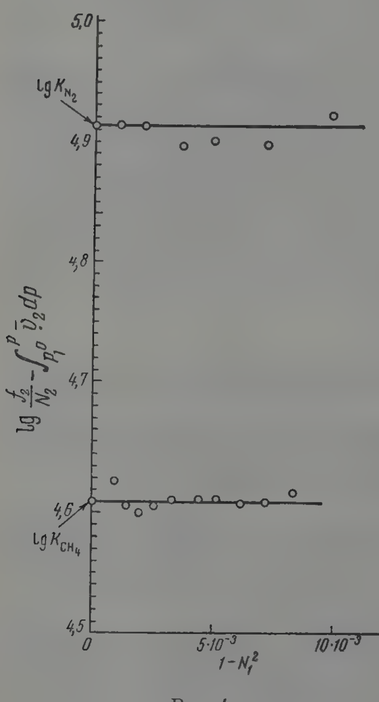


Рис. 1

Результаты проверки уравнения (2) изображены графически на рис. 1 и 2. Из рисунков можно сделать вывод, что в пределах точности исходных данных разность

$$\lg \frac{f_2}{N_2} - \frac{1}{2{,}3RT} \int_{p_1^0}^{p} \bar{v}_2\, dp$$

не зависит от состава и равна постоянной величине $\lg k_2$, т. е. что в уравнении (2) можно пренебречь членом $A\,(1 - N_1^2)$. При этом уравнение (2) переходит в уравнение

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln k_2 (p_1^0, T) + \int_{p_1^0}^{p} \bar{v}_2\, dp. \qquad (4)$$

Следует подчеркнуть, что полученный вывод не имеет общего характера и ограничен рассмотренными пределами давления и точностью экспериментальных данных по растворимости и по измерениям парциальных мольных объемов.

Из того факта, что величиной $A\,(1 - N_1^2)$ в уравнении (2) можно пренебречь, отнюдь не следует, что коэффициент A для рассматриваемых систем должен быть очень малым. Вывод о возможности пренебрежения членом $A\,(1 - N_1^2)$ сделан в пределах точности исходных данных, исполь-

* Таблица дополнена некоторыми данными, полученными А. Ю. Намиотом и М. М. Бондаревой после опубликования работы [2].

уемых в уравнении (2). Погрешности в определениях растворимости $_2$ могут достигать 2%. Предельная величина члена $A(1-N_1^2)$ должна ответствовать этой погрешности:

$$\Delta = \lg 1{,}02 = 0{,}01 = \frac{A}{2{,}3RT}(1-N_1^2) \approx \frac{2AN_2}{2{,}3RT}. \qquad (5)$$

Для азота и метана в изученном диапазоне давлений N_2 не превосхо- ит 0,004, для углекислого газа N_2 достигает 0,015. Подставляя соответ- твующие величины в уравнение (5), находим, что для азота и метана A е должно быть более 70 000 *см³ атм/моль*, а для углекислого газа не более 000 *см³ атм/моль*.

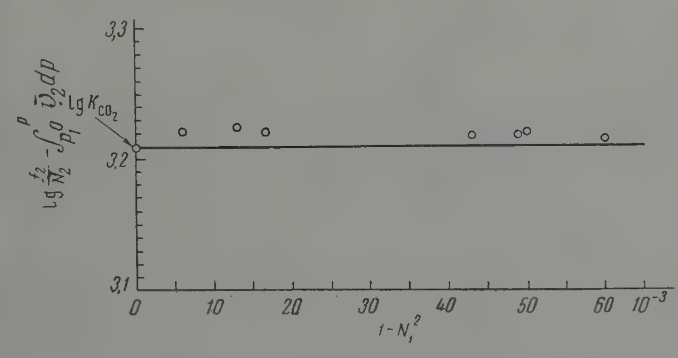


Рис. 2

Справедливость уравнения (4) для растворов в воде метана, азота и угле- слого газа можно распространить на растворы смесей этих газов в де.

Для тройной системы, состоящей из двух газовых компонентов и воды, общение уравнения (2) имеет вид (6):

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln k_2(p_1^0, T) + \int_{p_1^0}^{p} \bar{v}_2 dp + A_{12}(N_2^2 - 2N_2) - A_{13}N_3^2 -$$

$$-(A_{23} - A_{12} - A_{13})N_3'(N_1 + N_3), \qquad (6)$$

е A_{12}, A_{13}, A_{23} — коэффициенты, не зависящие от состава. По аналогии уравнением (2) можно допустить, что для растворов в воде смесей рас- отренных газов члены уравнения (6), зависящие от концентрации, бу- т равны нулю. При этом допущении уравнение (6) также переходит уравнение (4). Возможность использования уравнения (4) для компонен- многокомпонентной системы вместо уравнения (6) намного упрощает счеты растворимости газовых смесей в воде. В этом случае для счета растворимости многокомпонентной смеси газов необходимо сполагать только лишь данными по растворимости в двойных систе- х, состоящих из одного газа и воды.

Так, если уравнение (4) соблюдается для многокомпонентной системы, для каждого компонента можно записать:

$$RT \ln \frac{f_i}{N_i} = RT \ln \frac{f_i^0(p, T)\, y_i \gamma_i''}{N_i} = RT \ln k_i(p_1^0, T) + \int_{p_1^0}^{p} \bar{v}_2 dp, \qquad (7)$$

е f_i^0 — летучесть чистого компонента в газовой фазе; y_i — мольная ля компонента i в газовой фазе, γ_i'' — коэффициент активности ком- нента i в газовой фазе.

Из уравнения (7) можно найти часто используемую в расчетах фазо-

вого равновесия константу фазового равновесия $y_i/N_i = K_i$

$$K_i = \frac{y_i}{N_i} = \frac{k_i(p_1^0, T)\exp\frac{1}{RT}\int\limits_{p_1^0}^{p}\bar{v}_i\,dp}{f_i^0(p, T)\,\gamma_i''(p, T, y_2, \ldots, y_n)} = \frac{\widetilde{K}_i(p, T)}{\gamma_i''(p, T, y_2, \ldots, y_n)},$$

здесь

$$\widetilde{K}_i = \frac{k_i(p_1^0, T)\exp\frac{1}{RT}\int\limits_{p_1^0}^{p}\bar{v}_i\,dp}{f_i^0}$$

зависит от давления и температуры, но не от состава жидкой фазы. Зна чения $\widetilde{K}_i$ могут быть найдены из данных по растворимости в двойных си стемах, так как для этих систем в большинстве случаев газовая фаза почт нацело состоит из одного компонента, а поэтому $\gamma_i'' = 1$ и $y_i/N_i = \widetilde{K}_i$*.

Величина коэффициента активности γ_i'' также не зависит от состав жидкой фазы и может быть рассчитана на основании данных, относящихс только к газовой фазе. Результаты экспериментальной проверки уравне ния (8) на тройных системах: вода — метан — азот [11]; вода — метан — пропан [12]; вода — метан — углекислый газ [12]; вода — азот — угл кислый газ [12] оказались вполне удовлетворительными**.

Соблюдение уравнения (8) на нескольких тройных системах при ра личных концентрациях компонентов подтверждает возможность пре небрежения в уравнении (6) членами, зависящими от концентрации компо нентов.

Возможность описания при помощи уравнения (4) опытных данных п растворимости в воде метана, азота, углекислого газа и их смесей прове рена в основном при 25°. О справедливости этих уравнений для упомяну тых газов и их смесей при других температурах можно в настоящее врем судить лишь по косвенным признакам. Так, полагая, что сжимаемост парциального мольного объема метана при 50° имеет тот же порядо величины, что и при 25°, и используя экспериментально определенну величину парциального мольного объема растворенного в воде метан при атмосферном давлении [1], можно убедиться в возможности примен ния уравнения (4) к данным по растворимости метана [3] и при 50°. Ан лиз данных по растворимости метана при более высоких температура вплоть до 160° [3] свидетельствует о малой вероятности нарушения з кономерностей, соблюдающихся при более низких температурах.

Пренебрегая сжимаемостью парциального мольного объема углекисл го газа и используя данные по величинам парциальных мольных объем CO_2 при 1 *атм* и при 50° и при 0° [1], можно проверить уравнение (для описания растворимости углекислого газа в воде. При этом можн установить, что уравнение (4) соблюдается для растворов CO_2 в воде лиш в пределах от 12 до 40°. При температурах 50° и выше приближенно с блюдается уравнение (2) (рис. 3). При 0° не выполняется ни уравнен (1), ни, по-видимому, уравнение (2).

Установленная в настоящей статье применимость уравнения (4) дл описания растворимости метана и азота в воде под давлением являет вполне закономерной. Уравнение (4), выражающее закон Генри, являе

* При расчетах $\widetilde{K}_i$, если необходимо, вводят поправку на присутствие в газов фазе паров воды.

** Отмеченное в работе [13] отклонение от уравнения (8) для системы вода азот — углекислый газ не было подтверждено нами [12].

я предельным термодинамическим уравнением, справедливым для бесонечно разбавленных растворов [1]. Применимость уравнения (4) для етана и азота, растворенных в воде, вероятно, связана с малой растворимостью этих газов в воде (в рассмотренном диапазоне давлений мольная оля метана и азота в их водных растворах не превосходит 0,004).

Растворимость углекислого газа в воде достигает $N_2 = 0{,}015$, т. е. на находится уже в том диапазоне концентраций, в котором установлеа непригодность уравнения (4) для растворов газов в органических жидостях [1].

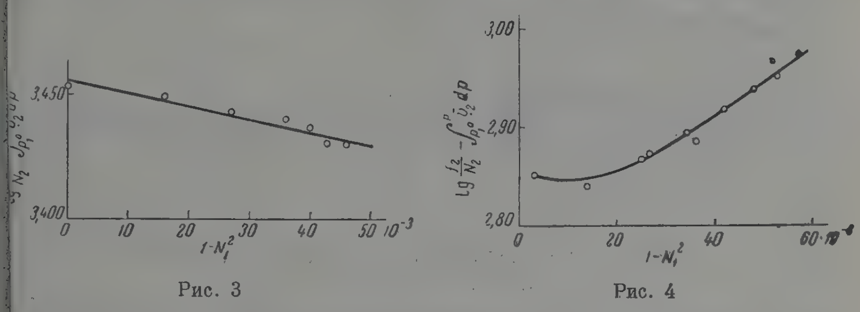


Рис. 3 Рис. 4

Возможно, что справедливость уравнения (4) для углекислого газа, створенного в воде, при 25° вызвана не столько малым значением его льной концентрации, а тем, что коэффициент A в уравнении (2) при ° имеет значение, близкое к нулю. Как следует из наклона прямых на с. 3 и 4, при 50° A больше нуля, а при 0° A меньше нуля. Возможно, о при промежуточных температурах A проходит через нуль.

Поскольку уравнение (4) является частным случаем уравнения (2) и $A\ (1 - N_1^2) \approx 0$, то для всех рассмотренных систем, для которых вылняется уравнение (4), выполняется также уравнение (2) Кричевского — ьинской, являющееся в настоящее время наиболее общим уравнением я разбавленных растворов неэлектролитов. В уравнении (4) отношение $N_2 = \text{const}\ (p,\ T)$ не зависит от концентрации, а в уравнении (2) учиывается изменение отношения f_2/N_2 в зависимости от концентрации расренного вещества:

$$\frac{f_2}{N_2} = \text{const}\ (p,T)\ e^{-\frac{A}{RT}(1 - N_1^2)}.$$

Следует, однако, иметь в виду ограниченные пределы применимости авнения (2), что связано с предельным характером этого уравнения. тя уравнение (2), в отличие от уравнения (4), и учитывает влияние контрации на величину отношения f_2/N_2, способ учета этого влияния, ражаемый членом $A(1 - N_1^2)$, строго справедлив только в пределе при конечном разбавлении.

Выводы

1. Установлено, что для растворов в воде метана, азота и углекислого а при 25° и давлениях до 450 *атм* приближенно выполняется закон ри в его термодинамической формулировке [уравнение (4)].

2. Показано, что растворимость смесей рассмотренных газов в воде давлением может быть рассчитана по данным о растворимости в двой- системах вода — газ и по коэффициентам активности компонентов азовой фазе.

Всесоюзный нефтегазовый научно-исследовательский институт

Поступила 20.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский. Фазовые равновесия в растворах при высоких давле-ниях, Госхимиздат, 1952.
2. А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева. Научно-технический сборник по до-быче нефти, Гостоптехиздат, вып. 4, 1959.
3. O. L. Culberson, J. J. McKetta. Trans. AIME, 192, 223, 1951.
4. R. Wiebe, V. Gaddy, C. Heins., J. Amer. Chem. Soc., 55, 947, 193
5. R. Wiebe, V. Gaddy, J. Amer. Chem. Soc., 61, 315, 1939.
6. R. Wiebe, V. Gaddy, J. Amer. Chem. Soc., 62, 815, 1940.
7. Я. Д. Зельвенский. Хим. пром-сть, 14, 1250, 1937.
8. B. H. Sage, W. N. Lacey. Thermodynamic Properties of the Lighter Paraffi Hydrocarbons and Nitrogen., N. J., 1950.
9. Deming and Deming. Phys. Rev., 56, 108, 1939.
10. T. J. Morrison, F. Billet., J. Chem. Soc., 3819, 1952.
11. А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева. Научно-технический сборник п добыче нефти, Гостоптехиздат, вып. 2, 60, 1958.
12. А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева. Тр. Всесоюзного нефтегазового н учно-исследовательского института, Гостоптехиздат, вып. 21, 197, 1959.
13. Я. Д. Зельвенский. Ж. физ. химии, 13, 514, 1939.

WATER SOLUBILITY OF GASES UNDER PRESSURE

A. Yu. Namiot (Moscow)

Summary

An analysis has been made of the experimental data on phase equilibria and volum measurements in solutions of methane, nitrogen and carbon dioxide in water at 25° an pressures up to 450 atm. It has been found that for these systems Henry's law in its ther modynamic formulation holds.

The water solubility of the gases under pressure may be calculated from the solu bility data in the binary water — gas systems and from the activity coefficients of th components in the gaseous phase.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ КИСЛОРОДА В АНИОНЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. I

О. К. Скарре, М. О. Терешкевич и Т. С. Шелехова

Влияние катиона на свойства аниона в концентрированных растворах лектролитов еще недостаточно изучено. Имеются данные о том, что ионы атрия и калия по-разному влияют на подвижность атомов кислорода связанном с ними анионе HSO_4^- [1]. Г. П. Миклухиным [2] установлено, то природа металла в уксуснокислых солях сказывается на подвижноси атомов водорода в радикале уксусной кислоты. Однако систематиеского исследования по данному вопросу нет, хотя оно могло бы быть олезным для развития теории сильных электролитов, и, кроме того, но необходимо при изучении кислородного обмена в солях.

В данной работе изучалась способность к кислородному обмену нитраов элементов I группы периодической системы.

Экспериментальная часть

Дважды перекристаллизованные и тщательно просушенные навески олей загружались в ампулы из стекла пирекс со взвешенным количестом воды, ампулы запаивались и помещались в термостат. После пребыания ампул в течение определенного времени в термостате их вскрывали, оду из них отгоняли от соли и по убыли в воде тяжелого изотопа кисорода рассчитывали процент обмена [3]. Анализ производился флотаионным методом [4].

Установлено, что нитраты элементов I группы не обменивают своего ислорода с водой ни при 140°, ни при 160° за длительное время. Поэтому стальные опыты были проведены в присутствии катализатора — азотой кислоты. Количества азотной кислоты были невелики по сравнению количествами соли, взятыми для обмена. Соотношение между водой и олью в грамм-атомах кислорода составляло 3 : 1.

Кроме того, была воспроизведена обменная реакция между азотной ислотой и водой [5]. Все полученные данные сведены в таблицу.

Прибавление HNO_3, как видно из таблицы, значительно ускоряет бмен в нитратах, что обнаружено также А. И. Бродским и его сотрудниами [6]. Однако следует отметить, что не все полученные нами результаты овпадают с их данными [6] (см. таблицу, опыты 10—13 и 23—25).

Влияние катиона существенно сказывается на способности к обмену томов кислорода в анионе. По скорости протекания обменной реакции итраты элементов главной подгруппы I группы располагаются в ряд:

$$HNO_3 > LiNO_3 > NaNO_3 > KNO_3 > CsNO_3.$$

одобный ряд получен при изучении в нашей лаборатории обмена в авелевокислых и янтарнокислых солях этих же элементов. Найденная акономерность позволяет предположить, что подвижность атомов кислоода в анионе связана с радиусом иона катиона: чем больше этот радиус, м менее способен к обмену кислород аниона. Из исследованных солей входит в общий ряд только соль серебра.

№	Вещество	Вес вещества, г	Вес воды, г	Время, часы	Температура, °С	Концентрация катализатора (HNO_3)	%
1	HNO_3	13,454	11,684	1	30	—	100
2	$LiNO_3$	4,981	12,125	24	140	—	0
3	$LiNO_3$	5,117	11,777	10	160	—	0
4	$LiNO_3$	5,089	12,118	2	160	0,119 *N*	100
5	$NaNO_3$	6,305	12,063	10	140	—	0
6	$NaNO_3$	6,256	11,958	24	140		0
7	$NaNO_3$	6,299	11,745	10	160		0
8	$NaNO_3$	6,108	12,071	2	160	0,120 *N*	63
9	$NaNO_3$	6,383	11,501	5	160	0,120 *N*	96
10	KNO_3	7,175	11,588	3	140		0
11	KNO_3	7,502	11,574	10	140		0
12	KNO_3	7,454	11,650	24	140		0
13	KNO_3	7,003	11,190	10	160		0
14	KNO_3	7,014	12,071	2	160	0,112 *N*	32
15	KNO_3	7,494	12,074	3	160	0,112 *N*	73
16	KNO_3	7,054	11,852	5	160	0,120 *N*	91
17	$RbNO_3$	10,980	12,224	26	140		0
18	$RbNO_3$	10,929	12,260	10	160		0
19	$CsNO_3$	14,414	12,069	3	140		0
20	$CsNO_3$	14,412	12,240	24	140		0
21	$CsNO_3$	14,417	12,089	10	160		0
22	$CsNO_3$	14,421	12,029	2	160	0,120 *N*	0
23	$AgNO_3$	11,524	11,945	1,5	140		0
24	$AgNO_3$	11,492	12,519	11	140		0
25	$AgNO_3$	11,712	12,071	25	140		0
26	$AgNO_3$	12,895	11,991	2	160	0,092 *N*	91

Ион серебра по своему радиусу близок к иону калия, а по способности к обмену $AgNO_3$ приближается к $LiNO_3$. Очевидно, кроме радиуса иона, играет значительную роль химическая природа катиона [7].

Влияние катиона и катилизатора на способность к обмену приводит к мысли, что обмен происходит в комплексах, в которых участвуют, кроме растворителя и аниона, катион из соли и протон, являющийся здесь катализатором. Отсутствие обмена в $CsNO_3$ свидетельствует о том, что эти комплексы довольно устойчивы, так как в противном случае могла бы идти обменная реакция между HNO_3 и водой и последующий обмен катионами между солью и кислотой.

Выводы

1. Не обнаружен кислородный обмен между нитратами элементов I группы периодической системы и водой при 140 и 160°.

2. При катализе азотной кислотой нитраты элементов главной подгруппы I группы по способности к обмену располагаются в ряд:

$$HNO_3 > LiNO_3 > NaNO_3 > KNO_3 > CsNO_3.$$

3. По подвижности атомов кислорода нитрат серебра сходен с нитратом лития

Днепропетровский государственный университет

Поступила 22 X 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. S. Winter a H. U. A. Briscoe, J. Chem. Soc. (London), 631, 1942
2. Г. П. Миклухин, Докл. АН СССР, 70, 437, 1950.
3. А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1957, стр. 286.
4. [3], стр. 129.

. R. Klein. a R. A. Friedel, J. Amer. Chem. Soc., 72, 38, 1950.
. А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Сб. «Изотопы в катализаторе», М., 1957, стр. 245.
. А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Ж. физ. химии, 32, 1521, 1958.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE NATURE OF THE CATION ON THE LABILITY OF OXYGEN ATOMS IN THE ANION IN AQUEOUS SOLUTIONS

O. K. Skarre, M. O. Tereshkevich* and *T. S. Shelekhova *(Dniepropetrovsk)*

Summary

The nature of the cation affects the capacity of oxygen exchange among nitrates. he lability of oxygen atoms among alkaline metal nitrates diminishes from the lithium the caesium salt. In its exchange capacity silver nitrate is similar to lithium nitrate. xchange was carried out in the presence of nitric acid, acting as catalyst. The data ad to the assumption that exchange takes place in complexes, the composition of hich, in addition to the anion, includes the solvent, cation and proton from the acid.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

КАПИЛЛЯРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ПРИ ПОДЪЕМЕ ЖИДКОСТИ В КАПИЛЛЯРАХ ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ

М. М. Кусаков и Д. Н. Некрасов

Равновесное положение уровней воды и нефти в порах пласта, которым определяется мощность переходных зон между водой и нефтью или нефтью и газом, зависит от капиллярных сил и сил тяжести. Такое равновесное положение уровней может быть различным при подъеме или опускании воды и нефти в пористой среде. Это явление, известное под названием капиллярного гистерезиса, отсутствует в случае цилиндрических пор, наличие которых предполагается в идеализированных пористых средах. С бо́льшим приближением к действительности пласт можно представить как систему пор переменного сечения. Поэтому изучение капиллярных явлений в капиллярах переменного сечения имеет не только теоретический, но и большой практический интерес, тем более что работы, посвященные этому вопросу, очень немногочисленны [1—4].

Настоящая работа посвящена изучению капиллярного гистерезиса при подъеме жидкости в единичном капилляре переменного круглого сечения, периодически сужающегося и расширяющегося по синусоидальному закону.

Как показано на примере капилляра конической формы [5], равновесные высоты капиллярного подъема смачивающей жидкости в капилляре круглого сечения могут быть найдены тремя независимыми методами.

1. Если известна зависимость

$$h = f(\tau), \qquad (1)$$

где h — высота капиллярного подъема и τ — время, то равновесные высоты капиллярного подъема жидкости могут быть найдены из условия

$$\frac{dh}{d\tau} = 0. \qquad (2)$$

2. Если известна зависимость

$$U = f(h), \qquad (3)$$

где U — потенциальная энергия сил тяжести и сил поверхностного натяжения смачивающей жидкости, то равновесные значения h могут быть найдены из условия

$$\frac{dU}{dh} = 0. \qquad (4)$$

3. Если известна форма капилляра

$$r = f(h) \qquad (5)$$

(предполагается, что внутренняя поверхность капилляра представляет собой поверхность вращения вокруг оси, совпадающей с осью капилляра), то равновесные высоты капиллярного подъема могут быть найдены из совместного решения системы уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \rho g h &= \frac{2\sigma}{r} \\ r &= f(h) \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

де r — радиус капилляра (для простоты r принимается равным радиусу ривизны мениска и форма мениска считается сферической), σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, ρ — плотность жидкости и g — ускорение силы тяжести.

Эти три метода были использованы одним из нас совместно с В. В. Лебедевым для решения задачи о капиллярном подъеме жидкости в капилляре конической формы [5].

Рассмотрим теперь, используя второй и третий методы, задачу о подъе жидкости в капилляре, профиль которого описывается уравнением

$$r = \alpha + \beta \sin \gamma (h + \delta), \tag{7}$$

е α, β и γ — постоянные для данного капилляра величины, связанные размерами капилляра следующими соотношениями:

$$\alpha = \frac{1}{2}(r_1 + r_2), \quad \beta = \frac{1}{2}(r_1 - r_2) \text{ и } \gamma = \frac{2\pi}{\lambda},$$

— глубина погружения капилляра в жидкость и λ — «период» капилляра (рис. 1).

Применение второго метода. Выражение для потенциальной энергии U сил тяжести и капиллярных сил для капилляра углого поперечного сечения имеет вид [6]:

$$U = \pi\rho g \int_0^h r^2 h\, dh - 2\pi\sigma \int_0^h r dh. \tag{8}$$

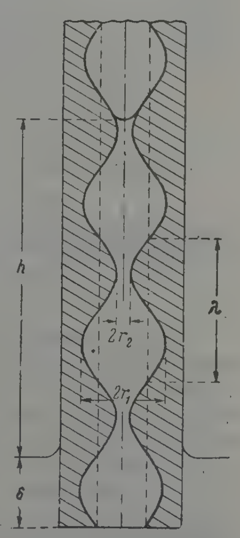


Рис. 1. Схематический профиль «синусоидального» капилляра

дставляя в это выражение значение для r из (7) и оизводя вычисления, находим

$$U = \pi\rho g \left\{\frac{1}{4} h^2 (2\alpha^2 + \beta^2) - \frac{1}{4}\beta h \left[\frac{8\alpha}{\gamma}\cos\gamma(h+\delta) + \frac{\beta}{\gamma}\sin 2\gamma(h+\delta)\right] + \frac{4\beta}{\gamma^2}\left[\alpha \sin\frac{\gamma h}{2}\cos\gamma\left(\frac{h}{2}+\delta\right) + \frac{\beta}{16}\sin\gamma h \sin\gamma(h+2\delta)\right]\right\} - 2\pi\sigma\left[\alpha h + \frac{2\beta}{\gamma}\sin\frac{\gamma h}{2}\sin\gamma\left(\frac{h}{2}+\delta\right)\right]. \tag{9}$$

к указано в [6], действительные положительные рни $h, h_2, \ldots, h_i, \ldots,$ уравнения (4) при $(d^2U/dh^2)_{h=h_i} >$) соответствуют высотам, отвечающим устойчивому вновесию, а при $(d^2U/dh^2)_{h=h_i} < 0$ — высотам, отающим неустойчивому равновесию.

Подъем жидкости в капилляре происходит в интервале значений h от о h_1 или от h_i до h_{i+1}, если в этом интервале $dU/dh < 0$; при значениях соответствующих интервалам, для которых $dU/dh > 0$, подъем жидкости капилляре может быть осуществлен лишь за счет внешней работы. нако уравнение (4) применительно к капилляру синусоидальной формы яется трансцендентным и решать и исследовать его удобнее графиким способом. График функции $U = f(h)$ строится на основании эксиментальных данных (ρ, r_1, r_2, δ и λ) при различных значени h.

На рис. 2 схематически изображен график функции $U = f(h)$. Высоты

h_1, h_3, h_5,... соответствуют устойчивому равновесию, а h_2, h_4, h_6,... — не устойчивому равновесию. Из этого графика видно, что переход мениска из положения, соответствующего устойчивому равновесию, в соседнее положение, соответствующее также устойчивому равновесию, но боль шей высоте — требует затраты внешней работы на преодоление «потен циального барьера».

Для экспериментальной проверки этого метода были изготовлены стеклянные капилляры синусоидальной формы, в которых при 20 наблюдался капиллярный подъем дистиллированной воды (поверхностно натяжение $\sigma_{20} = 72,8$ *эрг/см*^{2}) и медицинского масла ($\sigma_{20} = 31,4$ *эрг/см*^{2}). Высоты капиллярного подъема определяли следующим образом: ка пилляр погружали на глубину δ в жидкость и при помощи вертикаль ного катетометра с точностью д 0,01 *мм* определяли высоту h ка пиллярного подъема, соответству ющую первому равновесному по ложению мениска. После этог с помощью небольшого разреже ния в капилляре жидкость весьм осторожно засасывали выше д тех пор, пока предоставленна самой себе не поднималась или р спускалась до следующей высот h_3, соответствующей равновесном положению. При этом мениск мо жет оказаться на высоте h_3, либ поднимаясь из положения, соот ветствующего высоте $h_1 < h < h$ либо опускаясь до положения соответствующего высоте $h_3 < h < h$

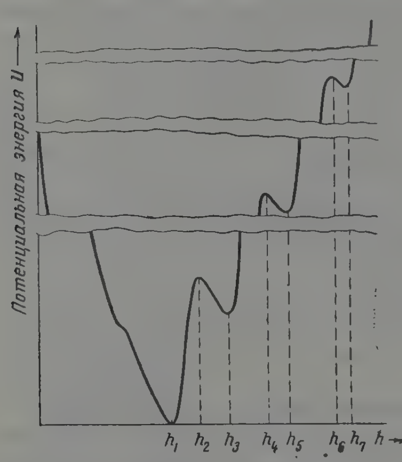


Рис. 2. Схематический график функции $U = f(h)$ для капилляра «синусоидальной» формы

После измерения высоты h_3, той же последовательности жид кость засасывалась выше и изме рялись все высоты h_5, h_7,..., соот ветствующие устойчивому равно весному положению.

Среди высот h_1, h_3, h_5,..., соответствующих устойчивому положени мениска в капилляре, какие-то высоты (не обязательно одна и не обяза тельно h_1, как это изображено на рис. 2) будут отвечать наиболее устой чивому положению мениска. После экспериментального определени высот h_1, h_3, h_5,... капилляр сошлифовывался до половины (как бы разре зался пополам) и под микроскопом определялся его профиль. Диаметр $2r_1$ и $2r_2$ измеряли в каждом расширении и сужении с точностью 0,005 *м* и вычислялись средние значения. Кроме того, измерялся средний «период капилляра λ. По значениям r_1, r_2 и λ вычислялись постоянные для дан ного капилляра величины α, β и γ.

В виде примера в табл. 1 приведены средние значения постоянны r_1, r_2, λ, α, β и γ для двух капилляров, для которых ниже приведен экспериментальные данные по подъему воды и медицинского масла.

Таблица 1

Постоянные капилляров

Постоянные, *см*	r_1	r_2	λ	β	α	γ
Капилляр 1	0,0560	0,0107	1,8600	0,0227	0,0334	3,3763
Капилляр 2	0,0530	0,0200	1,5000	0,0165	0,0365	4,1866

Потенциальная энергия U вычислялась по формуле (9), и для удоб-тва график $U = f(h)$ строился таким образом, чтобы минимальное зна-ение потенциальной энергии U соответствовало нулевому значению а графике

На рис. 3 изображены графики $r = f(h)$, построенные на основании езультатов непосредственного измерения профиля капилляра (сплош-ая линия) и рассчитанные по уравнению (7) (пунктирная линия), постоян-ые которого вычислялись на основании непосредственного измерения рофиля капилляра, а также график функции $U = f(h)$ для капилляра

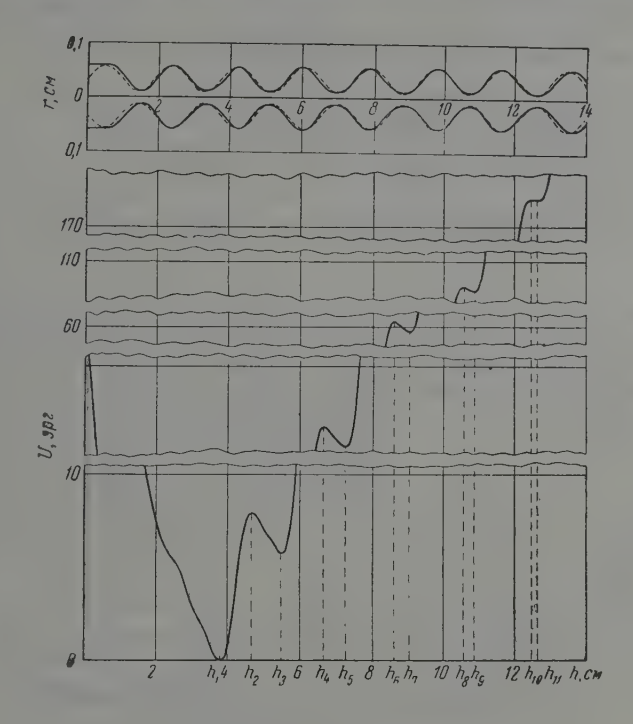


Рис. 3. Зависимость $r = f(h)$ и $U = f(h)$ для подъема воды в капилляре 1

в котором наблюдался подъем воды. Все измерения в этом случае про-дили для глубины погружения $\delta = 0$. Для этого капилляра было мечено 6 высот, соответствующих устойчивому равновесию. Наиболее тойчивой из всех высот, отвечающих устойчивому равновесию, оказалась сота h_1.

Для капилляра 2, в котором наблюдался подъем медицинского масла, афики $r = f(h)$ и $U = f(h)$ для глубины погружения $\delta = 0{,}365$ *см* ображены на рис. 4.

В табл. 2 приведены равновесные высоты подъема воды (капилляр 1) медицинского масла (капилляр 2), наблюденные из опыта и найденные графиков $U = f(h)$.

Как видно из приведенных данных, экспериментально определенные найденные графически значения устойчивых высот капиллярного подъ-а хорошо согласуются между собой. То же самое наблюдалось в опытах, оведенных при разных глубинах погружения δ.

П р и м е н е н и е т р е т ь е г о м е т о д а. Для капилляра синусоидальной формы система уравнений (6) имеет вид:

$$\left.\begin{aligned} \rho g h &= \frac{2\sigma}{r} \\ r &= \alpha + \beta \sin\gamma\,(h+\delta) \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Решение этой системы трансцендентных уравнений удобно искать лишь графическим способом. Однако вопрос об устойчивости высот может быть решен на основании следующих соображений. Из графиков $\rho g h = f(h)$ и $2\sigma/r = f(h)$ (рис. 5) видно, что устойчивые высоты капиллярного подъема соответствуют абсциссам точек пересечения прямой $\rho g h = f(h)$ и кривой

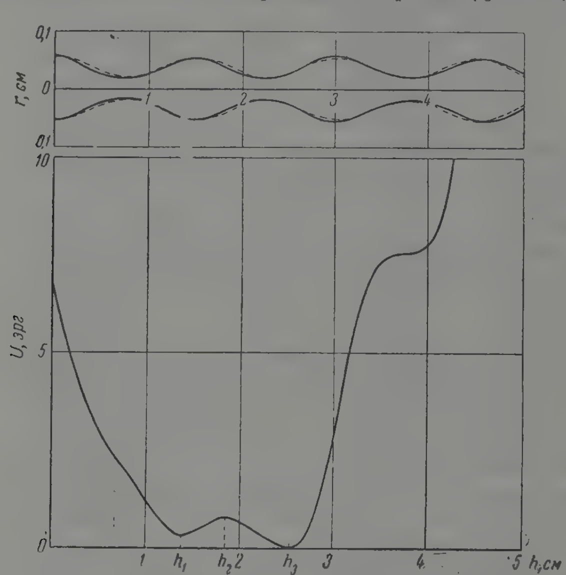


Рис. 4. Зависимость $r = f(h)$ и $U = f(h)$ для подъема медицинского масла в капилляре 2

$2\sigma/r = f(h)$ на ее нисходящих участках. Это следует из того, что при высотах, меньших или больших, чем высоты, соответствующие этим точкам пересечения, мениск будет стремиться подняться или опуститься до этих высот, так как в этом случае при меньшей высоте жидкость под действием капиллярного давления будет стремиться подняться вверх (стрелка a), а при большей высоте жидкость под действием гидростатического давления будет стремиться опуститься вниз (стрелка b).

Аналогичным образом можно показать, что высоты капиллярного подъема, соответствующие абсциссам точек пересечения прямой $\rho g h = f(h)$ и кривой $2\sigma/r = f(h)$ на ее восходящих участках, будут соответствовать неустойчивому равновесию (стрелки c и d)*.

Вопрос о числе равновесных высот частично также может быть решен на основании анализа графиков функций $\rho g h = f(h)$ и $2\sigma/r = f(h)$, изображенных на рис. 5.

При

$$\frac{d}{dh}(\rho g h) \geqslant \frac{d}{dh}\left[\frac{2\sigma}{\alpha + \beta \sin\gamma\,(h+\delta)}\right],$$

* Истинное направление стрелок c и d противоположно показанному на рис. 5.

Таблица 2

вновесные высоты капиллярного подъема, найденные опытным и графическим путем
(второй способ)

Высота, см	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}
Вода (капилляр 1)											
сперим.	3,805	—	5,415	—	7,175	—	9,025	—	10,785	—	12,670
афич.	3,77	4,67	5,48	6,65	7,26	8,62	9,04	10,57	10,87	12,45	12,63
Медицинское масло (капилляр 2)											
сперим.	1,360	—	2,490	—	—	—	—	—	—	—	—
афич.	1,39	1,85	2,52	—	—	—	—	—	—	—	—

дет существовать одна равновесная и притом устойчивая высота капиллярного подъема, если правая часть неравенства имеет максимальное значение. В этом случае касательная к кривой $2\sigma/r = f(h)$ проходит через точку перегиба на ее восходящей части (см. пунктирные прямые и B на рис. 5). Произведя вычисления, ходим условие существования одной равновесной устойчивой высоты независимо положения мениска в капилляре (т. е. зависимо от величины погружения δ капилляра), в виде неравенства

$$\rho g \geqslant \frac{8\pi\sigma\,(r_1 - r_2)}{\lambda\,(r_1 + r_2)}\,.$$

лее, можно показать, что при

$$\rho g < \frac{8\pi\sigma\,(r_1 - r_2)}{\lambda\,(r_1 + r_2)^2}\,,$$

зависимости от величины погружения δ от размеров капилляра, может существовать одна или несколько высот. В слу… одной высоты эта высота будет устойчивой. Если имеется несколько высот, то рвая высота может быть как устойчивой, к и неустойчивой. В том случае, когда пер… высота является устойчивой, все нечетные высоты (h_1, h_3, h_5,...) будут тветствовать устойчивому равновесию, а все четные высоты (h_2, h_4, ...) — неустойчивому; если же первая высота будет неустойчивой, то, оборот: все нечетные высоты будут также неустойчивыми, а все четные — тойчивыми.

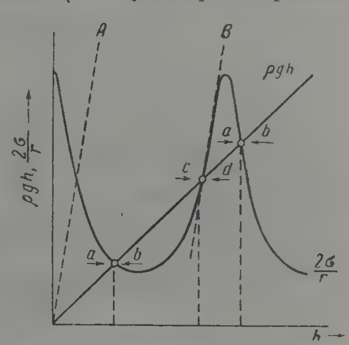


Рис. 5. Схематические графики функций $\rho gh = f(h)$ и $2\sigma/r = f(h)$ для «синусоидального» капилляра [графическое решение системы (10) уравнений]

На рис. 6 и 7 изображены графики функций $\rho gh = f(h)$ и $2\sigma/r = f(h)$ упомянутых выше капилляров 1 (подъем воды) и 2 (подъем медицинго масла).

В табл. 3 приведены равновесные высоты подъема, найденные из опыта путем графического решения системы уравнений (10).

При использовании этого метода также наблюдается вполне удовлетворительное совпадение значений высот, определенных экспериментально и найденных графически.

Таблица 3

Равновесные высоты капиллярного подъема, найденные опытным и графическим путем
(третий метод)

Высоты, см	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}
Вода (капилляр 1)											
Эксперим.	3,805	—	5,415	—	7,175	—	9,025	—	10,785	—	12,6…
Графич.	3,77	4,68	5,5	6,66	7,27	8,61	9,06	10,54	10,85	12,47	12,6…
Медицинское масло (капилляр 2)											
Эксперим.	1,360	—	2,490	—	—	—	—	—	—	—	—
Графич.	1,39	1,85	2,52	—	—	—	—	—	—	—	—

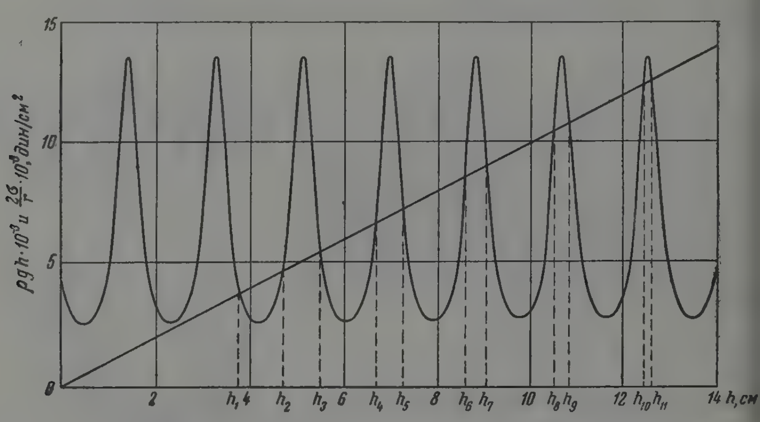


Рис. 6. Графики функций $\rho gh = f(h)$ и $2\sigma/r = f(h)$ для «синусоидального» капилляра 1 (подъем воды)

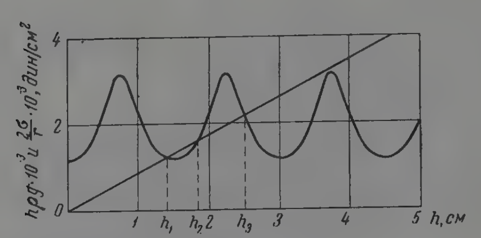


Рис. 7. Графики функций $\rho gh = f(h)$ и $2\sigma/r = f(h)$ для «синусоидального» капилляра 2 (подъем медицинского масла)

Выводы

Двумя независимыми методами показано, что для капилляра синусо-дальной формы, в зависимости от его размеров и глубины погружения, ожет существовать несколько равновесных устойчивых и неустойчивых ысот капиллярного подъема.

Значения высот капиллярного подъема, рассчитанные двумя методами, орошо согласуются с экспериментально полученными значениями тех е высот.

Академия наук СССР
Институт нефти

Поступила
24.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Ю. Давидов, Теория капиллярных явлений, М., 1851, стр. 201.
H. Bouasse, Capillarité, phénoménes superficiels, Paris, 1924, p. 189.
А. В. Лыков, Явления переноса в капиллярно-пористых телах, М., 1954, стр. 32.
V. Cupr, Spisy vyd. přírodověd. fak. Masarykovy univ., 3, 137, 1956.
В. В. Лебедев, М. М. Кусаков, Изв. высших учебных заведений. Физика, 1, 15, 1958.
М. М. Кусаков, Д. Н. Некрасов, Докл. АН СССР, 119, 107, 1958.

CAPILLARY HYSTERESIS IN THE RISE OF LIQUIDS IN A CAPILLARY OF VARYING CROSS SECTION

***M. M. Kussakov*, *D. N. Nekrassov* (*Moscow*)**

Summary

The problem of the rise of liquids in sinusoidal capillaries has been solved and it been shown that several equilibrium stable and unstable heights of capillary ascent y exist, depending upon the sizes and depth of immersion of the capillary. The values the height of the capillary rise calculated by two independent methods (considera-n of the general conditions for equilibrium of liquids with account made of gravity l capillary forces, and of the shape of the capillary) are in good agreement with the ex-imental results for the same heights (for water and non-polar oil).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОД НА АЛЮМИНИИ ОТ СОСТОЯНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ

А. А. Дьяков и Т. И. Костоусова

Среди ряда факторов, влияющих на величину перенапряжения водо рода при его электролитическом выделении, существенным является со стояние поверхности электрода. Значительный интерес при этом пред ставляет исследование вопроса о влиянии на перенапряжение водород окисных пленок металлов. В настоящее время имеется еще мало работ посвященных специально этому вопросу.

И. Платонова и С. Левина [1] измеряли перенапряжение водорода на порошкоо разном железном электроде в растворах едкого кали. Они нашли, что кривая перен пряжения водорода на электроде с остатками невосстановленного кислорода имее больший наклон и лежит значительно выше, чем в случае полностью восстановленно железного электрода. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов [2] измеряли перенапряжени водорода на восстановленном, анодноокисленном и воздушноокисленном порошк образном железном электроде в растворе едкого натра. Ими было также найдено, чт перенапряжение водорода на окисленной поверхности выше, чем на восстановленно Наклон кривых перенапряжения на электроде с окисленной поверхностью больш чем на электроде с восстановленной поверхностью. Б. Н. Кабанов и Е. В. Барелко [измеряли перенапряжение водорода на магнии в растворе едкого кали. Они нашли что перенапряжение водорода на окисленной поверхности значительно выше, че на неокисленной.

Вопрос о влиянии концентрации электролита на перенапряжение водорода являе ся более изученным. А. Н. Фрумкиным [4] на основании теории замедленного разря было выведено уравнение, количественно устанавливающее связь перенапряжени с концентрацией электролита. Это уравнение хорошо подтверждается опытами электролитах невысокой концентрации. В растворах высокой концентрации перен пряжение водорода исследовано еще недостаточно. Однако данные З. А. Иофа и А. Фрумкина о перенапряжении водорода на ртути в концентрированных раствора кислот свидетельствуют о том, что пока еще трудно в этих условиях количествен учесть все факторы, влияющие на зависимость перенапряжения водорода от конце трации [5].

Перенапряжение водорода на алюминии измерялось в ряде работ [6—9]. Одна влияние состояния поверхности электрода на перенапряжение водорода при этом учитывалось. Принимая же во внимание воздействие образующейся естественны путем окисной пленки на ряд свойств алюминия, можно ожидать, что окисная плен на поверхности алюминия оказывает влияние и на перенапряжение водорода. В р боте [9] перенапряжение было измерено в ряде растворов серной кислоты концентр ции от 0,01 до 0,2 N. Полученные данные показывают, что в этой области концентр ций перенапряжение практически одинаково во всех исследованных растворах. Т кого результата и следовало ожидать в соответствии с теорией А. Н. Фрумкина. Изм нение перенапряжения водорода с изменением концентрации кислоты должно набл даться только в более концентрированных растворах.

В настоящей работе исследовалось влияние на перенапряжение вод рода на алюминии состояния поверхности электрода (активное и па сивное), характера атмосферы над электролитом и концентрации кислот

Экспериментальная часть

Перенапряжение водорода измерялось прямым компенсационным м тодом. Потенциал алюминиевого электрода измерялся по отношению к в дородному электроду с тем же электролитом, что и в сосуде, где поляр зовался образец. Опыты проводили в дважды перегнанной солян

ислоте следующих концентраций: 0,05; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 и 6,0 *N*. Электрод готовился из 99,98%-ного алюминия. Он представлял собой цилиндр ысотой около 8 *мм*, вставленный в стеклянную трубку и закрепленный ней заливаемым в зазор полистиролом. Такая конструкция электрода ыла предложена Н. Д. Томашовым [10]. Изготовленный этим способом лектрод имеет те преимущества, что у него только одна рабочая поверхость и надежный электрический контакт. Конструкция прибора позвояла проводить опыты в атмосфере водорода, получаемого электролитиеским путем. Термостатированием достигалось постоянство температуры 5±0,2°.

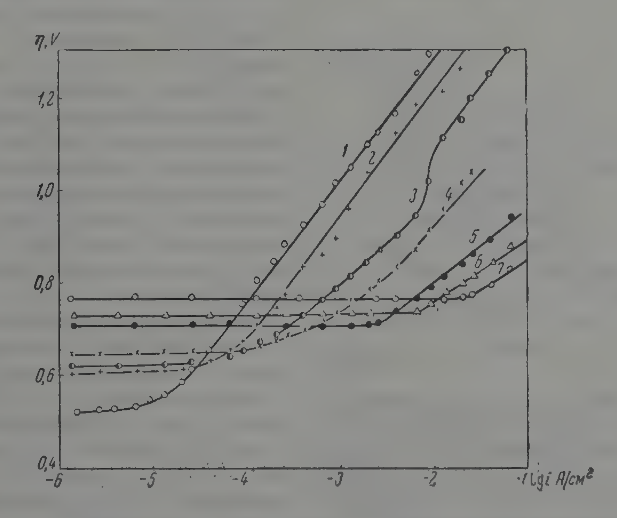


Рис. 1. Кривые перенапряжения водорода на алюминии в HCl различных концентраций: *1* — 0,05; *2* — 0,5; *3* — 1,0; *4* — 2,0; *5* — 4,0; *6* — 5,0 и *7* — 6,0 *N*

При проведении опытов, кроме отдельных измерений, применялась едующая методика. Хорошо зачищенный наждачной бумагой образец омывали последовательно эфиром, спиртом и водой и помещали прибор, где энергичным продуванием водорода создавали водородную мосферу. Затем в эту часть прибора пропускалась кислота, предварильно очищенная катодной поляризацией с одновременным пропускаем водорода в течение 4 час. Цепь замыкалась в момент соприкосновея образца с электролитом. Образец выдерживали в течение 30 мин. при тодной поляризации током $1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*², после чего снимали кривую ренапряжения в направлении от больших плотностей тока к малым. акая методика позволяла проводить измерения с образцом, находящимся активном состоянии. Из-за очень большой скорости растворения в 5,0 6,0 *N* кислоте образец при катодной поляризации не выдерживался. и снятии кривой перенапряжения плотность поляризующего тока изнялась с интервалом в 1 мин.

Опытные данные. На рис. 1 представлены кривые перенапряния в соляной кислоте. Каждая из кривых состоит из двух участков — ризонтального и наклонного. Горизонтальный участок кривой показает величину стационарного потенциала алюминия по отношению к вородному электроду в том же электролите. С увеличением концентрации ляной кислоты стационарный потенциал сдвигается в сторону более рицательных значений. Изменение потенциала составляет 0,25 V при менении концентрации кислоты от 0,05 до 6,0 *N*. Однако если учесть

изменения потенциала водородного электрода с изменением активност ионов водорода и пересчитать потенциал алюминия по отношению к нор мальному водородному электроду (н. в. э.), то действительный сдви потенциала составит всего около 0,09 V.

Увеличение концентрации кислоты вызывает снижение перенапряже ния водорода. При плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/*см*² с изменением концентра ции кислоты от 0,05 до 0,5 *N* перенапряжение уменьшается на 0,09 V а с изменением концентрации кислоты от 0,5 до 5,0 *N* — на 0,45 V. Сни жение перенапряжения водорода на алюминии в соляной кислоте пр увеличении ее концентрации от 0,5 до 1,9 *N* наблюдалось также в ра боте И. Е. Титовой и Г. И. Чуфа рова [11]. Обращает на себя внима ние, однако, необычайно больша величина снижения перенапряже ния водорода. Так, для ртутног электрода было найдено [5], чт перенапряжение водорода при из менении концентрации соляно кислоты от 1,0 до 10,0 *N*, т. е. так же в десять раз, меняется тольк на 0,30 V.

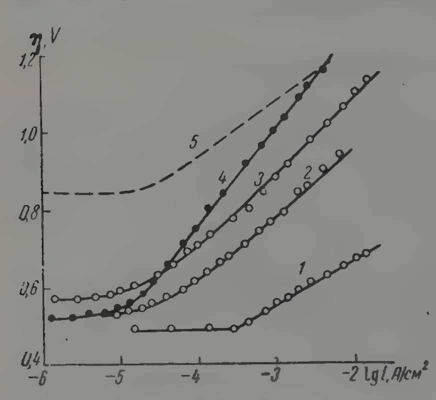


Рис. 2. Кривые перенапряжения водорода на алюминии: *1* — на незачищенном и *3* — на зачищенном образце в воздушной атмосфере в 0,5 *N* HCl; *2* — на незачищенном и *4* — на зачищенном образце в атмосфере водорода в 0,05 *N* HCl; *5* — предполагаемый ход кривой перенапряжения на образце с непрерывной зачисткой поверхности

Кривые перенапряжения, ка следует из рис. 1, имеют сравни тельно большой наклон. Если рас считать коэффициент *b* в уравне нии Тафеля, то оказывается, чт для 0,5 *N* кислоты он равен 0,27 для 2,0 *N* раствора 0,20 и для 4,0*N* раствора 0,16 V. Сравнительно вы соким оказывается и численно значение величины перенапряже ния. Так, при плотности тока $1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*² в 1,0 *N* соляной кислоте перенапряжение равно 0,80 V По литературным данным, в этих условиях перенапряжение водорода рав но 0,58 V [7]. Такая же величина перенапряжения найдена и в 2,0 *N* серной кислоте [8].

С целью выяснения влияния состояния поверхности электрода на перенапряжение водорода были проведены измерения на незачищаемом электроде в воздушной атмосфере. В этих условиях сохраняется образую щаяся естественным путем окисная пленка, пассивирующая образец. Ка видно из рис. 2 (кривая *1*), зависимость перенапряжения водорода от плот ности тока на таком электроде соответствует требованиям уравнения Та феля. Коэффициент *b* равен 0,11 V. Величина перенапряжения водорода определенная в этих условиях, согласуется с данными Хиклинга и Солта [7], которые измеряли перенапряжение на незачищаемом электроде в воздушной атмосфере. Однако из наших данных видно, что при увели чении плотности тока перенапряжение не стремится к некоторому пре целу, как это наблюдали Хиклинг и Солт. Как уже отмечалось в литера туре [4], такой необычный ход кривой перенапряжения у Хиклинга и Солта, видимо, связан с допущенными при проведении измерений мето дическими ошибками.

Зачистка перед опытом и катодная поляризация в атмосфере водорода активизируют образец. Он приближается к такому состоянию, когда на его поверхности отсутствует окисная пленка. На образце алюминия в ак тивном состоянии, как видно из рис. 2 (кривая *3*), перенапряжение водо рода более высокое, стационарный потенциал сдвинут в сторону более от рицательных значений, по сравнению с образцом, покрытым естественн

разовавшейся окисной пленкой (кривая *1*). Зачистка образцов перед ытом сказывается на величине перенапряжения водорода и при провении опытов в атмосфере водорода. Перенапряжение в этом случае на защенном электроде (кривая *4*, рис. 2) выше, чем на незачищенном (крия *2*). Характерно, что в атмосфере водорода стационарные потенциалы чищенного и незачищенного электродов близки по своей величине. Это идетельствует о том, что первоначальное различие в состоянии поверхсти электродов постепенно ликвидируется с уменьшением катодной ляризации. После прекращения катодной поляризации состояние порхности обоих электродов становится одинаковым.

Обсуждение результатов

Как уже упоминалось выше, литературные данные свидетельствуют ом, что появление окисной пленки на железе и магнии в растворе щелочи зывает повышение перенапряжения водорода. В настоящей же работе йдено, что в соляной кислоте появление окисной пленки на алюминии иводит, наоборот, к понижению перенапряжения водорода. Пока еще т теоретических соображений, могущих объяснить этот факт. Однако жно показать, что из данных работ Г. Б. Кларка и Г. В. Акимова [12] тационарных потенциалах алюминия при зачистке и без зачистки также едует, что на образце с окисной пленкой перенапряжение должно быть же, чем на образце без окисной пленки. По данным Г. Б. Кларка и В. Акимова, стационарный потенциал алюминия в 0,1 N соляной кисло- в активном состоянии при зачистке равен — 0,92 V, в пассивном же стоянии стационарный потенциал равен — 0,50 V по отношению к н. в. э. итывая то обстоятельство, что перенапряжение водорода в кислоте по оей величине должно быть не менее величины стационарного потенциала ектрода, измеренного относительно водородного электрода в том же ектролите, можно оценить величину перенапряжения водорода, котоя должна быть на электроде при зачистке в активном состоянии, а без истки — в пассивном состоянии. Для этого надо данные Г. Б. Кларка Г. В. Акимова о потенциалах пересчитать по отношению к водородному ектроду в том же электролите, т. е. в 0,1 N соляной кислоте. Величина вновесного потенциала водородного электрода в 0,1 N соляной кислоте дет около 0,07 V. Следовательно, потенциалы алюминия в активном ассивном состоянии соответственно будут —0,85 и —0,43 V.

Таким образом, из данных об электродном потенциале при зачистке без зачистки вытекает, что перенапряжение водорода на алюминии оляной кислоте при пассивном состоянии его поверхности должно быть 0,42 V меньше, чем при активном состоянии поверхности. Из данных же стоящей работы можно найти, что при плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ A/*см*^{2} зница между величиной перенапряжения водорода на активной поверхсти (кривая *2*, рис. 1) и пассивной поверхности (кривая *1*, рис. 2) равна иблизительно 0,40 V. Это значение хорошо согласуется с предполагаей величиной снижения перенапряжения, вытекающей из данных о поциалах при зачистке и без зачистки.

Приведенный зачисткой и катодной поляризацией в активное состоя- алюминиевый электрод при уменьшении катодной поляризации начит постепенно пассивироваться, на электроде постепенно появляется исная пленка. Вследствие этого к снижению перенапряжения водоа, вызванному уменьшением катодной поляризации, присоединяется снижение перенапряжения, вызванное появлением окисной пленки. щее снижение перенапряжения с уменьшением катодной поляризации азывается более высоким, чем это следует из теории перенапряжения, ффициент b оказывается завышенным, как это наблюдается на опыте. жно думать, что кривая перенапряжения, полученная в условиях не-

прерывной зачистки электрода, имела бы нормальный наклон и была предположительно близка к кривой *5*, рис. 2. Однако практически так кривую получить пока не представилось возможным из-за трудности п ного удаления окисной пленки с алюминия.

На электроде, находящемся в пассивном состоянии, кривая пе напряжения имеет нормальный наклон (кривая *1*, рис. 2). Образовавшая естественным путем окисная пленка на алюминии достаточно проч катодная поляризация, видимо, не меняет существенно состояние повер ности, поэтому не меняются и условия разряда ионов водорода п изменении катодной поляризации. Наклон кривой перенапряжен в этом случае оказывается меньше, чем на электроде с активной верхностью. Величина коэффициента *b* близка к теоретическому зна нию.

Объяснение значительного снижения перенапряжения при увели нии концентрации кислоты в концентрированных растворах встреча значительные трудности. Исследуя зависимость перенапряжения водор на ртути от концентрации соляной кислоты, З. А. Иофа и А. С. Фру кин [5] вывели на основании теории замедленного разряда уравнен перенапряжения, которое пригодно для качественной оценки зависим сти перенапряжения от концентрации кислоты в концентрированных р творах. Как полагают З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, в концентрирова ных растворах на кинетику разряда ионов водорода влияют два фа тора. Первый — связанный с адсорбцией ионов в пограничном сл второй — связанный с изменением коэффициента активности ион кислоты.

На алюминии с увеличением концентрации кислоты перенапряжен водорода понижается значительно сильнее, чем на ртути. По наше мнению, это связано с тем, что у алюминия с увеличением концентра кислоты наблюдается значительное смещение стационарного потенциа в сторону отрицательных значений и возрастание тока саморастворени Эти обстоятельства, вероятно, и вызывают более сильное снижение пер напряжения на алюминии, по сравнению с теми металлами, ток самора творения и стационарный потенциал которых мало меняются с рост концентрации кислоты. Алюминиевый электрод, как известно, отличает той особенностью, что его поверхность имеет прочную защитную окисн пленку. С увеличением концентрации кислоты начинается разрушен окисной пленки, а это приводит к изменению электрохимического пов дения металла.

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на алюминии в соляной кисл те различной концентрации при активном и пассивном состоянии его п верхности. Обнаружено, что перенапряжение водорода на образце, нах дящемся в активном состоянии, выше, чем перенапряжение водорода пассивированном образце. Наклон кривых перенапряжения в перв случае значительно выше, чем во втором. Перенапряжение водорода пассивированном образце хорошо согласуется с литературными да ными. Наклон кривой перенапряжения близок к теоретическому зн чению.

2. Показано, что факт более высокого перенапряжения водорода алюминии в активном состоянии вытекает из данных работ Г. Б. Клар и Г. В. Акимова о стационарных потенциалах при зачистке и без за стки.

3. С увеличением концентрации кислоты перенапряжение водоро значительно уменьшается. Стационарный потенциал при этом смещает в сторону более отрицательных значений, ток саморастворения воз стает. Высказано предположение, что значительное снижение перенап

жения водорода на алюминии при увеличении концентрации соляной кислоты связано с весьма сильным увеличением тока саморастворения алюминия и сдвигом стационарного потенциала в сторону более отрицательных значений.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
28.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Платонова и С. Левина, Ж. физ. химии, **21**, 331, 1947.
2. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов. Ж. физ. химии, **22**, 513, 1948.
3. Б. Н. Кабанов и Е. В. Барелко, Ж. физ. химии, 31, 2501, 1957.
4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
5. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **18**, 268, 1944.
6. Knobel, Caplan, Eiseman, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **43**, 55, 1923.
7. A. Hickling a. F. Salt. Trans. Faraday, Soc., **36**, 1226, 1940.
8. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Ж. прикл. химии, **19**, 1303, 1946.
9. Ю. Ю. Матулис и О. К. Гальдиксне, Тр. АН ЛитССР, Б — **3**, 23, 1955.
10. Н. Д. Томашов, Тр. Второй конференции по коррозии металлов, т. II, стр. 11, 1943.
11. И. Е. Титова и Г. И. Чуфаров, Ж. физ. химии, **29**, 502, 1955.
12. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Тр. Второй конференции по коррозии металлов, т. II, стр. 33, 1943.

INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF HYDROGEN OVERVOLTAGE ON ALUMINUM UPON THE STATE OF THE SURFACE AND CONCENTRATION OF THE ACID

***A. A. Dyakov* and *T. I. Kostousova* (*Sverdlovsk*)**

Summary

The hydrogen overvoltage on aluminum in hydrochloric acid has been investigated [ov]er the concentration range $0.05N$ to $6.0\ N$. Measurements were made under conditions [of] activation and passivation of the specimen with the aim of ascertaining the effect of [th]e oxide film on the overvoltage.

It has been found that with increase in concentration of acid the overvoltage of hyd[ro]gen on aluminum diminishes, the steady state potential of aluminum shifting in the [di]rection of more negative values. Higher overvoltage is observed for aluminum in the [ac]tive state than for the passivated specimen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СВИНЦОВЫХ ПИРОФОСФАТНЫХ РАСТВОРАХ

О. К. Кудра и Н. В. Гудович

Несмотря на обширное использование электролитического выделени металлов в технике, многие вопросы катодного электроосаждения ещ нуждаются во всесторонней и глубокой теоретической разработке. Осо бенно важным является выяснение процессов электрокристаллизаци из широко распространенных комплексных электролитов, дающих глад кие и мелкозернистые покрытия. Попытки объяснения таких процессо привели к разным теоретическим представлениям. По мнению некоторы авторов, благоприятные условия осаждения мелкозернистого осадка и комплексных растворов вызываются очень малой концентрацией в ни простых ионов, высокая же поляризация, наблюдаемая при этом, обу ловливается медленностью пополнения этих ионов при диссоциации слож ных комплексов [1].

Другие авторы приписывают высокую поляризацию медленному пере ходу иона из комплексов в адсорбированное состояние на поверхност электрода [2]. Некоторые исследователи связывают катодную поляриза цию непосредственно с разрядом комплексных ионов. В пользу послед него представления говорят недавно опубликованные результаты рабо [3]. Однако полученных в этом направлении опытных данных пока не до статочно, чтобы с полным основанием можно было предпочесть то или ино толкование. Поэтому дальнейшее развитие исследований в этой област и накопление дополнительного материала необходимо для выяснения дей ствительной природы явлений.

В настоящей работе нами были изучены катодные процессы в комплекс ных свинцовых пирофосфатных электролитах.

Экспериментальная часть

Катодная поляризация исследовалась обычным компенсационным методом. Был выяснено влияние температуры на поляризацию. Предварительно методом электро проводности было установлено наличие комплексообразования в растворах азотно кислого свинца при введении в них пирофосфата калия. Образующийся комплекс о вечает формуле $K_6Pb(P_2O_7)_2$. При определении переноса ионов при электролизе об наружено, что свинец перемещается в анодное пространство. Константа нестойкост комплексного аниона $[Pb(P_2O_7)_2]^{6-}$, рассчитанная нами по произведению раствори мости, отвечает значению отрицательного логарифма, равному 6,23, т. е. числу, бли кому к величине, полученной В. П. Васильевым [4] по термохимическим данным дл комплекса $Na_6Pb(P_2O_7)_2$.

Поляризация изучалась при прямом и обратном ходе кривых. Воспроизводимост результатов 2—5 mV. Электродом сравнения служил щелочной полуэлеме $Hg|(HgO)|NaOH$ с потенциалом 0,114 V при 25°. В некоторых случаях пользовалис насыщенным каломельным электродом. Исходные препараты: азотнокислый свин и пирофосфат калия марки «х. ч.» дополнительно перекристаллизовывались. Раствор готовились на дважды перегнанной воде. В качестве исходных концентраций бралис 0,05 *M* $K_4P_2O_7$ и 0,03 *M* $Pb(NO_3)_2$. Катод изготовлялся из платиновой жести в ви пластинки с отверстием в 2 *мм* диаметром, в которое с тыльной стороны впаивалс капиллярный конец сифона. По бокам и с тыльной стороны катод был вплавлен стекло. Лицевая «рабочая» поверхность катода в 3,2 *см*² предварительно медпилас из медной пирофосфатной ванны

$$0{,}25\ M\ CuSO_4—20\ мл + 0{,}25\ M\ K_4P_2O_7—50\ мл$$

и затем свинцевалась из молочнокислой ванны, разработанной нами (45 *г/л* молочноки лого свинца, 15 *г/л* молочной кислоты и 4 *г/л* 2,7-нафталинсульфокислоты).

При изучении поляризации при разных соотношениях пирофосфата алия и азотнокислого свинца было обнаружено наличие аномального ода кривых. При достижении потенциала электрода 0,600—0,615 V аблюдалось резкое падение силы тока, после чего появлялся миниум на кривой и дальше сила тока постепенно возрастала. Глубиа минимума увеличивалась с ростом концентрации азотнокислого винца.

На рис. 1 приведена одна из серий полученных кривых. Кривая *1* отосится к соотношению 0,03 *M* $Pb(NO_3)_2$: 0,05 *M* $K_4P_2O_7$ = 1 : 5, крия *2* и *3* — соответственно к оотношениям этих же исходных астворов, равным 1 : 3 и 1:2.

Если допустить, что нулей заряд двойного слоя в пифосфатных ваннах близок к отенциалу — 0,69 V, как это тановлено для свинца в 10^{-3} растворе хлористого калия], то образование минимумов кривых может быть связано перезарядкой двойного слоя. -видимому, процесс осаждея свинца на катоде вначале оисходит из комплексных ионов, сосредоточенных в ойном слое. При повышении рицательного заряда катода чинается десорбция анионов, о, в конце концов, приводит резкому снижению электроделения свинца и образовају на кривой минимума. Дальйший подъем кривой, по всей роятности, связан как с постенным увеличением разряда простых ионов свинца, так и с новым ектрохимическим процессом — разрядом водородных ионов.

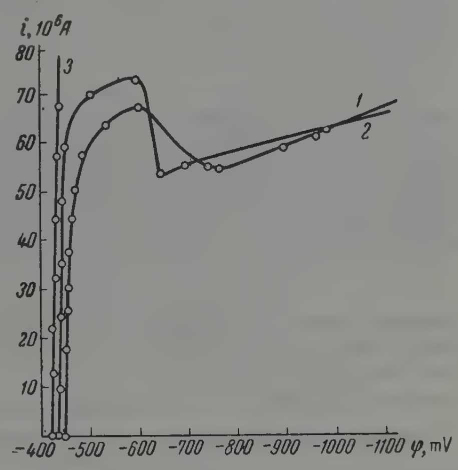


Рис. 1. Влияние комплексообразователя на силу тока при электровосстановлении свинца: *1* — соотношение $Pb(NO_3)_2 : K_4P_2O_7$ = =1 : 5; *2* — соотношение $Pb(NO_3)_2 : K_4P_2O_7$= = 1 : 3; *3*— соотношение $Pb(NO_3)_2 : K_4P_2O_7$= = 1 : 2

В связи с таким возможным объяснением характера поляризационных ивых в исследуемых растворах возможно наличие как химической, так концентрационной поляризации.

Нам казалось целесообразным поэтому более внимательно изучить влияе температурного фактора. Для этого была применена методика, впере предложенная С. В. Горбачевым, позволяющая на основании темпетурных зависимостей рассчитывать эффективные энергии активации едполагаемых электродных процессов.

Эта часть исследований проводилась в стеклянном приборе, устройство торого показано на рис. 2.

Одно из двух отделений сосуда служило электролизером. В другом отделении пощался электрод сравнения. Катод и электрод сравнения из платиновой проволоки иаметром 0,3 *мм* и поверхностью 6,47 *мм*² каждый) покрывались перед каждой серией ытов слоем свинца из молочнокислой ванны приведенного выше состава. Анод в де цилиндрической изогнутой свинцовой пластины располагался у стенок электрозера и равномерно отстоял от помещенного в центре катода. Приведенное устройст прибора и подготовка электродов вполне обеспечивали получение воспроизводих результатов.

Разность потенциалов между катодом и электродом сравнения измерялась компенсационным методом потенциометром ППТВ-1. Сила тока определялась микроамперметром с ценой деления 5μA. Некоторые растворы готовились растворением свежеосажнной хорошо промытой окиси свинца в одномолярном растворе пирофосфата калия. з такого исходного раствора готовились рабочие растворы простым разбавлением.

Полученные результаты сведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица

Зависимость поляризации от температуры для раствора $K_4P_2O_7 = 0{,}25$ *моль/л*, Pb = 0,1 *моль/л*

20°		30°		40°		50°		60°		70°		80°		9
i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,38	12,3	0,62	9,6	0,46	7,0	0,62	5,5	0,38	4,2	0,62	3,3	0,62	2,5	0,62
1,01	13,7	1,28	12,5	0,62	9,1	1,31	8,0	1,24	7,2	1,38	5,2	1,32	4,1	1,32
2,01	19,0	1,90	14,0	1,40	11,9	2,10	9,3	2,00	9,1	2,32	6,7	2,47	6,2	2,47
2,70	23,6	2,25	15,5	2,00	14,2	3,08	10,5	2,78	11,6	3,32	8,1	3,40	7,4	3,40
3,55	33,6	3,10	20,9	2,85	16,1	4,10	13,3	3,55	11,7	4,34	9,6	4,64	9,0	4,64
4,08	50,0	4,00	28,1	3,60	29,1	5,00	14,8	4,71	13,0	5,66	11,5	5,80	11,1	5,80
4,25	88,0	5,20	47,1	3,80	18,2	6,01	17,5	5,90	14,1	6,70	14,0	7,00	12,4	7,00
		5,40	62,9	4,70	25,0	7,30	24,5	6,80	16,1	7,75	16,1	8,20	14,5	8,20
				5,00	27,0	8,31	28,0	8,1	22,3	8,90	22,0	9,40	15,8	9,35
				6,00	39,6	8,80	39,0	9,4	26,2	9,10	23,1	10,40	25,1	10,20
				6,20	42,0	9,10	49,0	10,6	34,3	11,20	26,0			
				7,10	80,0									

Таблиц

Зависимость поляризации от температуры для раствора $K_4P_2O_7 = 0{,}5$ *моль/л*, Pb = 0,2 *моль/л*

20°		30°		40°		50°		60°		70°		80°		
i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²	−φ, mV	i, mA/см²
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,38	10,0	0,54	8,6	0,46	7,1	0,38	5,4	0,62	5,5	0,62	3,6	0,62	3,0	0,54
0,62	12,4	1,08	12,0	0,62	7,3	1,06	7,1	1,24	7,6	1,39	5,9	1,03	6,0	1,46
0,70	14,5	1,46	14,5	1,24	9,6	1,82	10,0	2,25	10,0	2,40	7,9	2,10	8,1	1,94
1,01	15,4	1,86	15,1	2,00	11,2	2,56	11,0	3,17	11,3	3,17	9,9	3,10	10,5	3,50
1,32	17,5	2,08	17,7	2,10	11,5	3,47	13,1	4,34	19,4	4,25	12,5	4,41	12,0	4,51
1,94	19,5	2,86	18,5	2,78	13,5	4,40	16,1	5,40	16,9	5,20	14,6	5,40	13,5	5,40
2,70	21,6	3,71	21,1	3,55	14,4	5,50	20,1	6,80	22,9	6,40	17,0	6,70	15,1	7,00
2,86	22,2	3,86	23,2	3,64	15,5	6,30	26,0	8,20	35,0	7,20	18,0	8,00	18,5	7,71
3,55	25,6	4,41	27,0	4,45	17,1	7,31	38,4	9,60	45,0	9,00	24,0	9,40	25,0	8,82
3,80	29,9	4,80	36,0	4,65	17,9	8,70	61,4							9,76
4,61	46,0	5,40	49,0	5,58	21,5									
4,70	53,9			6,68	27,9									
				7,60	35,6									
				8,10	61,0									
				8,20	70,5									

Для вычисления эффективной энергии активации A использовалас зависимость, установленная С. В. Горбачевым:

$$\lg i = -\frac{A}{2{,}3RT} + \text{const},$$

где i — плотность тока; R — газовая константа в калориях.

Определение производилось графически по наклону прямолинейны участков кривых зависимости $\lg i$ от $1/T$ ($A/2{,}3$ — отвечает $\operatorname{tg}\alpha$ угла нак лона и $A = 2{,}3\,R\operatorname{tg}\alpha$). На рис. 3 — 5 приведены отмеченные зависимости

Таблица 3

…ависимость поляризации от температуры для раствора $K_4P_2O_7 = 1{,}0$ *моль/л* и $Pb = 0{,}4$ *моль/л*

20°		30°		40°		50°		60°		70°		80°	
…$\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV	i, $\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV	i, $\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV	i, $\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV	i, $\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV	i, $\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV	i, $\frac{mA}{см^2}$	$-\varphi$, mV
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
…8	13,0	0,38	8,9	0,46	6,5	0,46	5,2	0,32	4,1	0,32	3,6	1,12	4,8
…0	16,7	0,32	15,2	0,92	9,0	1,23	8,9	0,70	6,6	0,82	5,2	1,88	5,5
…6	19,9	1,47	17,5	1,62	11,5	1,93	10,9	2,93	7,2	1,35	6,0	2,62	6,1
…2	22,9	2,24	20,5	2,47	14,1	2,86	12,1	3,60	8,4	1,80	7,0	3,31	6,3
…0	25,2	2,93	23,3	3,31	16,5	3,61	13,4	4,50	9,2	2,93	7,5	5,21	6,5
…0	29,3	3,70	27,0	4,47	19,6	5,50	17,8	4,95	10,5	3,58	7,6	6,12	7,0
…0	32,3	4,55	29,0	5,80	21,8	6,34	19,8	6,00	11,5	4,50	8,1	6,45	8,1
…5	36,5	5,34	30,6	6,80	25,7	7,41	22,9	7,70	13,0	5,57	9,2	8,25	9,5
…5	39,4	6,50	33,4	7,70	28,1	8,50	25,8	7,61	14,0	6,70	10,0	9,75	11,4
…0	42,7	7,65	34,7	8,80	30,3	9,60	26,3	8,80	16,1	8,31	12,3	11,21	14,5
…0	46,1	8,50	35,7	11,0	31,5	10,80	33,6	9,60	18,5	9,10	14,4	12,10	20,0
…1	48,0	9,60	36,3			11,60	39,8	10,60	21,0	11,27	17,0	12,70	25,1
…0	48,0							11,20	27,0	11,40	21,0		

…Как видно из приведенных рисунков, при электровыделении свинца …пирофосфатных комплексных электролитов не наблюдается строго ли…ной зависимости между $\lg i$ и $1/T$. В более разведенных растворах по…аются почти плавные кривые. По мере повышения концентрации на

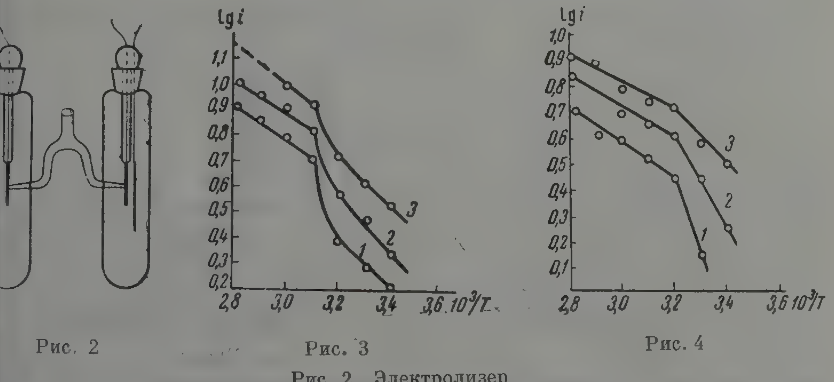


Рис. 2 Рис. 3 Рис. 4

Рис. 2. Электролизер

…. 3. Зависимость логарифма плотности тока от температуры для раствора 1 *моль/л* $K_4P_2O_7$ + 0,4 *моль/л* Pb; *1* — 0,015 V; *2* — 0,02 V; *3* — 0,03 V

…. 4. Зависимость логарифма плотности тока от температуры для раствора 0,5 *моль/л* $K_4P_2O_7$ + 0,2 *моль/л* Pb: *1* — 0,015 V; *2* — 0,02 V; *3* — 0,03 V

…ивых резко выявляются по два характерных излома с явно выраженны… двумя прямолинейными участками. Уже по ходу этих кривых можно …лать заключение о смене механизма разряда свинца. Расчет энергии …тивации подтверждает такое предположение. На рис. 6—8 представле… некоторые зависимости энергии активации от поляризации в раство…х различных концентраций.

Из рис. 6—8 видно, что при разных температурах наблюдается резкое …дение энергии активации с увеличением потенциала поляризации. Из…нение величины A колеблется в пределах от 12—13 *ккал* и выше и до …*ккал* и ниже. Так как значение энергии активации выше 6 *ккал* отве-

чает химической поляризации, а ниже этой величины соответствует поляризации концентрационной, то полученные результаты свидетельствуют о наличии при низких значениях катодного потенциала (до 0,02 V) резко

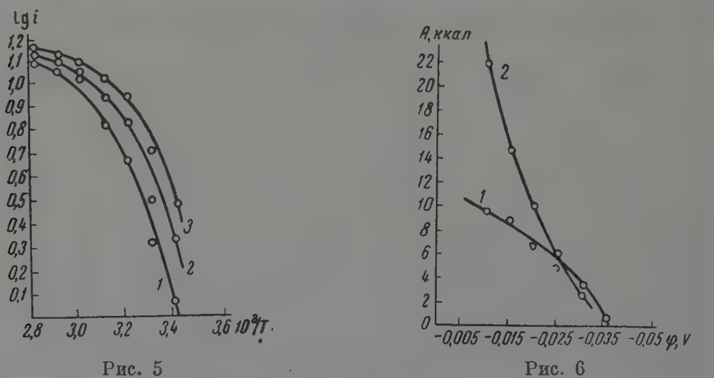


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость логарифма плотности тока от температуры для раствора 0,25 *моль/л* $K_4P_2O_7$ + 0,1 *моль/л* Pb: *1* — 0,015 V; *2* — 0,02 V; *3* — 0,03 V

Рис. 6. Зависимость энергии активации от поляризации для раствора 1 *моль/л* $K_4P_2O_7$ + 0,4 *моль/л* Pb: *1* — 50°; *2* — 60°

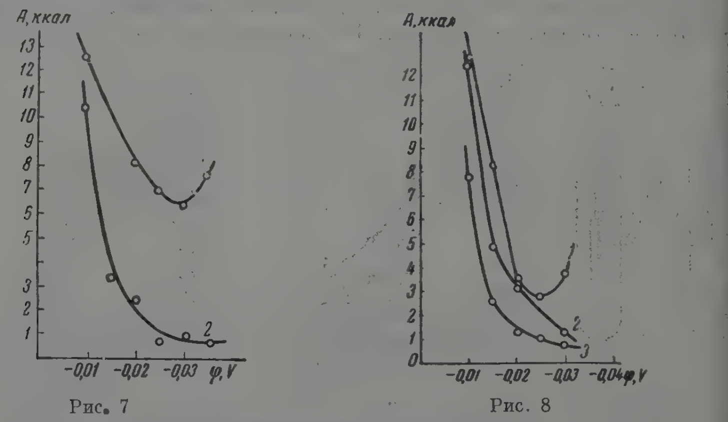


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Зависимость энергии активации от поляризации для раствора 0,5 *моль/л* $K_4P_2O_7$ + 0,2 *моль/л* Pb: *1* — 40°; *2* — 50°

Рис. 8. Зависимость энергии активации от поляризации для раствора 0,25 *моль/л* $K_4P_2O_7$ + 0,1 *моль/л* Pb: *1*—70°; *2*—80°; *3*—90°

выраженной химической поляризации, в то время как при высоких и значениях — поляризация обусловлена диффузионными процессами.

Высокую энергию активации при низкой поляризации можно объяснить той дополнительной энергией, которая необходима для выделения свинца из комплексного аниона. При повышенной поляризации, в силу десорбции анионов из двойного слоя, тормозящим процессом электролиза является диффузия ионов к электроду.

Наблюдаемая смена механизма электровыделения свинца протекает плавно, а не скачком. Аналогичная картина описана А. В. Измайловым и С. В. Горбачевым [6], а также И. Т. Щербаковым и И. Л. Агафоновым [7] при изучении других объектов.

Выводы

1. Изучена катодная поляризация в свинцовых пирофосфатных электролитах.
2. Определены зависимости поляризации от температуры.
3. Рассчитаны энергии активации катодных процессов электровыделения свинца из пирофосфатных растворов.
4. Установлено, что при низких значениях катодного потенциала имеет место химическая, а при высоких — концентрационная поляризация. Смена механизма протекает плавно, а не скачкообразно.

Киевский политехнический институт

Поступила 30.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Левин, Ж. общ. химии, 14, 31, 1944.
Н. А. Изгарышев и А. Н. Иванова, Минеральное сырье и цветные металлы, 9, 1929; Н. А. Изгарышев, Цветные металлы, 6, 1930; Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, Ж. общ. химии, 6, 1208, 1936.
Т. А. Крюкова, Докл. АН СССР, 65, 517, 1949; Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 28, 473 и 801, 1954; H. Gerischer, Z. Elektrochem., 52, 604, 1953; Е. А. Укше, А. И. Левин, Ж. общ. химии, 24, 775, 1954.
В. П. Васильев. Исследование пирофосфатных комплексов, Автореферат диссертации, г. Иваново, 1954.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Йофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
В. А. Измайлов и С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 26, 296, 1952.
И. Т. Щербаков и И. Л. Агафонов, Ж. физ. химии, 28, 865, 1954.

A STUDY OF THE CATHODIC POLARIZATION IN LEAD PYROPHOSPHATE SOLUTIONS

O. K. Kudra, N. V. Gudovich (Kiev)

Summary

A study has been made of cathodic polarization in aqueous solutions of complex [lea]d pyrophosphate electrolytes. The polarization curves have been found to possess [ano]malous shapes. On attaining a cathodic potential of 0.600—0.615 v. a sharp fall in [cur]rent density was observed, following which a minimum appeared on the curve and [the]n the current gradually increased.

In view of this a detailed study was made of the temperature dependence of the po[lar]ization. From the data obtained calculations were made of the activation energy (A) [acc]ording to Gorbachev's formula: $\lg i = A/2.3RT + \text{const.}$ (i, being the current den[sit]y; T—the temperature; R—the gas constant in calories). The lgi — 1/T relation was [fou]nd to contain two linear sections, bearing witness to the presence of two different [me]chanisms for the cathodic process at varying current densities. The high A values cal[cul]ated for low cathodic potentials and the low values for large potentials bear evidence [to t]he fact that in the low potential region chemical polarization and in the high poten[tial] region concentration polarization takes place. The change in mechanisms is smooth, [wit]hout leaps.

Evidently lead deposition on the cathode first takes place from the complex anions [con]centrated in the double layer. The high energy of activation in this connection is due [to t]he additional energy required for liberating the lead directly from the anionic complex. On increasing the negative charge of the cathode gradual desorption of the anions [fro]m the double layer takes place. The new cathodic process is due to discharge of the [sim]ple ions ($Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$) and is accompanied only by concentration polarization.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР СТЕКЛООБРАЗНОГО ФТОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ

В. В. Обухов-Денисов, Т. А. Сидоров, Ф. С. Файзуллов и В. П. Черемисинов

Изучение структуры вещества в конденсированном состоянии ведется в большинстве случаев рентгенографическим методом. Этот метод дает хорошие результаты лишь при исследовании кристаллических объектов. Однако при исследовании строения вещества в стеклообразном состоянии рентгеноструктурный анализ оказался мало эффективным. Поэтому необходимо привлекать другие методы физического исследования строения вещества, в числе которых важное место занимает изучение колебательных спектров.

В настоящей статье изложены результаты исследования колебательного спектра стеклообразного фтористого бериллия, а также краткое обсуждение этих результатов.

При изготовлении образца * для изучения спектра комбинационного рассеяния кристаллический BeF_2 плавился и выдерживался при 1000° в платиновой пробирке в течение 20 мин. до полного удаления пузырьков газа. При охлаждении расплав затвердевает в виде стекла. Получить полностью прозрачный образец не удалось. В нем содержались в очень небольшом количестве непрозрачные включения окиси бериллия. Шлифовка и полировка образца велась в обезвоженном керосине. После обработки образец представлял собой цилиндр диаметром 16,0 *мм* и длиною 60,0 *мм*. Стеклообразный фтористый бериллий очень гигроскопичен и на воздухе покрывается непрозрачной пленкой. Поэтому при хранении и исследовании образец помещали в стеклянную кювету с P_2O_5. При таком хранении образец долгое время оставался прозрачным.

Все исследования спектра комбинационного рассеяния стеклообразного фтористого бериллия проводились на трехпризменном спектрографе ИСП-51. Спектры фотографировались на противоореольных фотопластинках «Изохром Агфа» чувствительностью 18°/10 *дин.* В качестве источника возбуждения применялись ртутные лампы низкого давления с охлаждаемыми водой электродами.

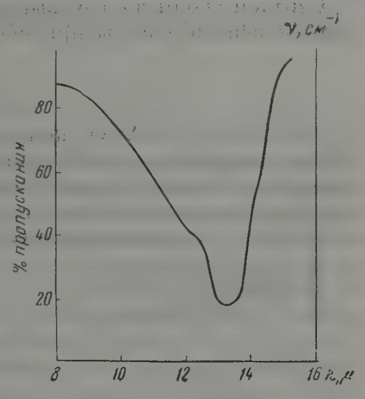
Измерение прозрачности фтористого бериллия показало, что образец пропускает свет начиная с 3000 Å. Таким образом, получение спектра комбинационного рассеяния от резонансной линии ртути 2537 Å было исключено, и спектр исследовался от возбуждающих ртутных линий 3650, 4047, 4358 и 5460 Å. Для выделения одиночных линий применялись стеклянные фильтры Hg 365, Hg 405, Hg 436 и Hg 546 соответственно. Была использована также давшая хорошие результаты при исследовании спектров комбинационного рассеяния стекол методика скрещенных фильтров, описанная нами ранее [1].

Однако несмотря на продолжительное время экспозиции (~ 100 час.), применение различных возбуждающих ртутных линий и скрещенных филь-

* Авторы приносят благодарность Л. Р. Бацановой и А. В. Новоселовой за предоставление образца стеклообразного BeF_2.

ов, спектра комбинационного рассеяния стеклообразного фтористого риллия нам получить не удалось.

Спектр инфракрасного поглощения стеклообразного фтористого бе- ллия исследовался на двухлучевом спектрофотометре [2] в области от до 24 μ, для чего использовались призмы из NaCl и KBr. Приготов- ние образцов для исследования спектров инфракрасного поглощения лось по методике, разработанной нами ранее [3]. Вещество помещали испаритель специальной вакуумной кюветы, кювету откачивали до $^{-4}$ *мм* рт. ст. Фтористый бериллий напылялся тонким слоем на пла- нку из KBr. Таким образом, за время следования образец все время находил- в вакууме, что предохраняло его от зрушающего действия паров атмосферы. лученный инфракрасный спектр погло- ния стеклообразного фтористого берил- я приведен на рисунке. В спектре за- гистрирована одна довольно широкая интенсивная полоса поглощения с мак- иумом у 750 $см^{-1}$. На высокочастотной роне этой полосы имеется неразрешен- й максимум с частотой около 820 $см^{-1}$.



Инфракрасный спектр поглощения стеклообразного BeF_2 в области 8—16 μ

Обсуждая полученные результаты по следованию колебательного спектра F_2, можно сделать вывод, что отсутст- е у стеклообразного фтористого берил- я спектра комбинационного рассеяния жет быть объяснено тем, что связи в F_2 в значительной степени ионные. Одна- фтористый бериллий, как и все чистые оидные соли бериллия, является плохим проводником электричества Исходя из того факта, что в расплавленном состоянии электропро- ность фтористого бериллия также невелика, Нейман и Рихтер [5] ают вывод о том, что связь Be — F — неионная.

Сопоставляя наши данные с данными электрохимических исследований, кно утверждать, что связь в BeF_2 занимает промежуточное положение жду гомеополярной и ионной связями.

Сравнительно высокая частота валентного колебания $\nu = 750$ $см^{-1}$ алое межатомное расстояние в BeF_2 ($r \sim 1{,}45$ Å) дают основание пред- агать, что фтористый бериллий состоит из отдельных молекул или жных ионов. В то же время высокая температура плавления фтористо- бериллия (~ 550°), приближающаяся к температурам плавления ве- тв с ионным характером связи, указывает на сильное взаимодей- ие между молекулами или сложными ионами.

Можно предположить, что структура BeF_2 занимает некоторое проме- точное положение и не может быть отнесена ни к типично ионной, ни олекулярной структурам. Значительная степень гомеополярности зи Be — F означает, что большую часть времени валентные электроны одятся между атомами Be и F, обеспечивая образование молекул или жных ионов. Ионный характер связи означает, что в молекуле BeF_2 мы Be и F обладают зарядами, что и создает сильное межмолекуляр- взаимодействие.

Представляется также интересным сравнить предложенную струк- у стеклообразного BeF_2 со структурой других стеклообразующих ве- тв, в частности со стеклообразным B_2O_3. Изучая физико-химические йства стеклообразного борного ангидрида, Фаянс и Барбер [6] пред- ожили, что это вещество состоит из молекул, имеющих химическую мулу B_4O_6. В работах по изучению колебательных спектров стекло- азного B_2O_3 [1, 7, 8], проведенных в нашей лаборатории, это предпо-

ложение было подтверждено. Одновременно указывалось, что межд молекулами B_4O_6 имеет место сильное взаимодействие. Таким образом для обоих веществ B_2O_3 и BeF_2, которые являются стеклообразователями характерным является наличие молекул или сложных ионов с сильны взаимодействием между ними.

Приведенные в этой работе выводы о структуре стеклообразного фт ристого бериллия не могут считаться окончательными, однако они пред ставляются нам весьма правдоподобными и полезными при решении таког сложного и запутанного вопроса, как структура неорганических стекол

Считаем своим долгом выразить благодарность Н. Н. Соболеву за п мощь и ценные советы при обсуждении указанной работы.

Выводы

На основе анализа колебательного спектра и физико-химически свойств сделано предположение о строении стеклообразного фтористог бериллия. Показано, что структура исследуемого вещества относитс к структурам промежуточного типа, т. е. не может быть определенно о несена ни к координационной, ни к молекулярной структурам.

Академия наук СССР
Физический институт
им. П. Н. Лебедева

Поступила
31.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Лоткова, В. В. Обухов-Денисов, Н. Н. Соболев
В. П. Черемисинов, Оптика и спектроскопия, 1, 772, 1956.
2. В. И. Малышев, М. Н. Марков и А. А. Шубин, Докл. АН СССР, 8
273, 1952.
3. Т. А. Сидоров и Н. Н. Соболев, Оптика и спектроскопия, 2, 717, 195
4. А. В. Новоселова, Ж. общ. химии, 14, 385, 1944.
5. B. Neumann, H. Richter, Z. Elektrochem, 31, 484, 1925.
6. K. Fajans, S. W. Barber, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2761, 1952.
7. Т. А. Сидоров и Н. Н. Соболев, Оптика и спектроскопия, 3, 560, 195
8. Т. А. Сидоров и Н. Н. Соболев, Оптика и спектроскопия, 4, 9, 195

THE VIBRATION SPECTRUM OF VITREOUS BERYLLIUM FLUORIDE

V. V. Obukhov-Denisov, T. A. Sidorov, F. S. Faizullov
V. P. Cheremisinov (Moscow)

Summary

From an analysis of the vibration spectra and physico-chemical properties of vit ous beryllium an assumption has been made concerning its structure. The structure this substance was shown to belong to the intermediate type, i. e. it can not be definite referred either to coordination or to molecular structures.

ИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

I. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

А. М. Шкодин

Безводная уксусная кислота как растворитель с низкой диэлектри-ской проницаемостью и ярко выраженными кислыми свойствами силь- изменяет реакционную способность электролитов. Поэтому этот рас-оритель уже давно привлекает внимание исследователей.

Усилиями многих авторов [1—6] достаточно хорошо изучена элек-опроводность минеральных (сильных в воде) кислот в безводной ук-сной кислоте в широких интервалах концентраций. На рис. 1 пред-влены собранные и обработанные нами результаты многих исследо-телей, каждый из которых производил измерения электропроводности ишь в небольшом диапазоне концентраций. Результаты Ганча и Ланг-йна [7], впервые систематически изучавших электропроводность ряда слот в уксусной кислоте, как и данные Садека [8], на рисунке не пред-влены, так как они не совпадают с результатами других исследовате-, что, вероятно, объясняется недостаточной степенью обезвоживания створителя.

Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации слот в безводной уксусной кислоте оказывается достаточно интересной. отермы электропроводности проходят через минимум и максимум. По-ение кислот в уксусной кислоте аналогично поведению «вальденов-их» солей в смесях диоксана и воды, изученных Фуосом и Краусом. Одинаково сильные в воде минеральные кислоты, как показывают отермы, в уксусной кислоте дифференцированы и по силе располага-ся в ряд, установленный впервые Ганчем и Лангбейном [7]:

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl$$

$$c_{мин}\ 0{,}01 \quad 0{,}025 \quad 0{,}04 \quad 0{,}25$$

рактерно, что минимум электропроводности обнаруживается при раз-ных концентрациях кислот. Это показали еще Ганч и Лангбейн. В при-енном выше ряду указаны концентрации минимумов проводимости Ганчу и Лангбейну.

Как нами установлено, концентрация, отвечающая минимуму элек-проводности в одном растворителе, определяется силой электролита . На рис. 2 представлена связь между концентрацией в точке минимума ивалентной электропроводности минеральных кислот и их pK: $\lg c_{мин}$ ь линейная функция pK кислоты. Такая же зависимость обнаружена и для солей в уксусной и муравьиной кислотах. По-видимому, она яв-тся общей для всех электролитов и растворителей.

Лишь Кольтгоф и Вилман [4] измерили электропроводность разбав-ных до 10^{-5} *моль/л* растворов. Эти данные использовались многими ав-ами для расчета констант диссоциации кислот. В табл. 1 приведены денные константы. Там же, в столбце 9, даны результаты индикатор-

ного определения констант, по Кольтгофу и Брукенштейну [10, 11
и константа HCl (столбец 10), приведенная в таблицах Ландольта — Берн-
штейна [12].

Значения констант в ряде случаев значительно различаются. Кром
того, как показано нами совместно с Л. И. Каркузаки в предыдуще
статье [13], эти константы находятся в противоречии с экспериментал
ными коэффициентами активности. Наши определения констант диссо
циации методом э. д. с. [13] дали результаты (см. табл. 1, столбец 11
значительно отличающиеся от литературных значений.

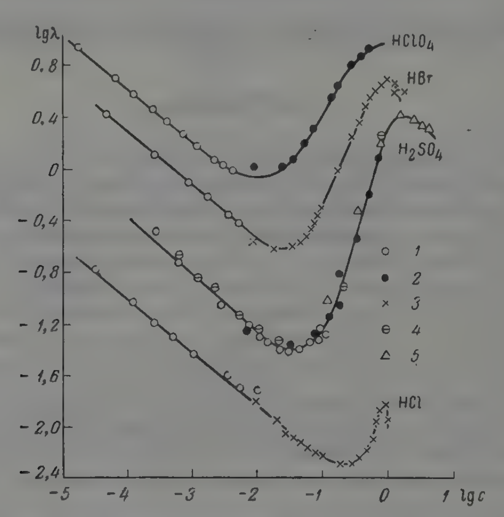


Рис. 1. Изотермы эквивалентной электропроводности кислот в безводной уксусной кислоте 25°. Данные: *1* — [4], *2* — [6], *3* — [5], *4* — [3], *5* — [1]

По этим причинам мы снова рассчитали константы диссоциации мин
ральных кислот в уксусной кислоте по тем же данным Кольтгофа и Ви
мана о зависимости электропроводности от концентрации кислот.

Так как полученные нами результаты на 2—3 порядка отличаются
литературных, необходимо хотя бы кратко рассмотреть методы расчет
применявшиеся другими авторами.

В первых работах по определению констант диссоциации кислот в уксусной ки
лоте по данным электропроводности растворов [5, 14, 15] для определения предельн
эквивалентной электропроводности растворов λ_0 применялось известное правило Вал
дена:

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}. \quad (\ $$

При этом используется положение, что величина константы для многих случаев кол
лется в пределах 0,5—1,0. Это приводит к большому произволу в выборе λ_0.

Если использовать λ_0 электролита в близком по природе растворителе, наприм
в муравьиной кислоте, то найдем, что для HCl предельная эквивалентная электроп
водность в уксусной кислоте равна $\lambda_0 = 75\ (0{,}0162 / 0{,}0111) = 110$. Здесь 75 — п
дельная электропроводность HCl в муравьиной кислоте по данным Шлезинге
и Мартина [16], а 0,0162 и 0,0111 — вязкости муравьиной и уксусной кислот
ответственно. Выбор того или иного значения λ_0 приводит к значительным расхо
дениям в константах диссоциации. Нередко приближенно принимают, что λ_0 для вс
кислот одинаковы, хотя такое упрощение влечет за собой большие ошибки в оцен
диссоциации.

Здесь необходимо отметить, что приложимость правила Вальдена, которым час
пользуются для определения предельной электропроводности, весьма ограничен

Таблица 1

Константы диссоциации кислот в уксусной кислоте

Кислота	[5,14]		[15]		[27]		[3]	[10,11]	[12]	[13]
	λ_0	pK	λ_0	pK	λ_0	pK	pK	pK	pK	pK
$HClO_4$	17	4,95	40	5,80	44	6,05	—	4,87	—	2,70
HBr	58	6,7	40	6,40	44	6,73	—	—	—	—
H_2SO_4	—	8,8	35	8,2	44	8,13	9,00	7,24	—	4,25
HCl	58	9,16	40	8,85	44	9,29	—	8,55	4,00	5,30
HNO_3	—	—	39	9,38	—	—	—	—	—	—

ак ограничена приложимость и теоретической основы этого правила — закона Стока [17]. Как известно, еще Джонстон [18] отмечал, что связь между электропроводностью и вязкостью более сложная и дается выражением:

$$\lambda_0 \eta_0^n = \text{const}. \quad (2)$$

. С. Евстропьев [19] справедливо указывает, что правило Вальдена даже в одном астворителе не является строгим и отступления от него весьма многочисленны. Оно ерно лишь для некоторых электролитов в небольшом температурном интервале.

Уже давно Краус [20] отрицал справедливость акономерностей Вальдена, считая, что Вальден неравильно определял λ_0. И действительно, в работах альдена [21] λ_0 определялась по одной из формул ольрауша, именно:

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt[3]{c}. \quad (3)$$

а зависимость Кольрауша теоретически не обоснова. и не может служить основой для экстраполяции λ_0.

Использование формулы (3) для определения λ_0 ривело Вальдена к зависимости, устанавливающей язь между константой диссоциации K электролита и электрической проницаемостью растворителя D:

$$D^3 = AK, \quad (4)$$

е A — постоянная. Мы говорим здесь о правиле (4) альдена потому, что оно базируется (через константу ссоциации K) на тех же λ_0, что и правило (1).

Но теперь хорошо известно, что зависимость (3) верна. В результате работ Н. А. Измайлова [22] и угих исследователей показано, что константы диссоации электролитов являются экспоненциальной нкцией $1/D$. Такая зависимость для кислот в кислых астворителях была обнаружена в наших работах [23—]. Этим положением так же опровергается правило (1).

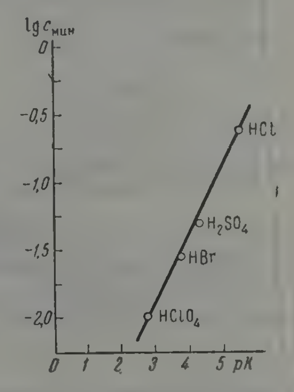


Рис. 2. Зависимость концентрации минимума электропроводности кислот от их силы в безводной уксусной кислоте

Таким образом мы приходим к заключению, что правило Вальдена $\lambda_0 \eta_0 = \text{const}$ может служить основой для определения предельной электропроводности λ_0 растворов электролитов. Поэтому приведенные в табл. 1 значения λ_0 и pK кислот в безодной уксусной кислоте считаем недостоверными.

Смит и Эллиот [27] определили λ_0 и pK хлорной кислоты в безводной уксусной слоте экстраполяцией данных Кольтгофа и Вилмана [4] по Фуосу и Краусу. Окаось, что λ_0 и pK хлорной кислоты равны соответственно 44 и 6,06. Далее, вместо о, чтобы такой же экстраполяцией независимо от $HClO_4$ найти pK других кислот, ит и Эллиот положили, что для всех кислот и солей $\lambda_0 = 44$ и нашли pK по уравнию (для одной и той же концентрации):

$$\Delta pK = pK_{HA} - pK_{HClO_4} = -2 \lg \frac{\lambda_{HA}}{\lambda_{HClO_4}}. \quad (5)$$

лученные таким путем pK представлены в табл. 1 (столбец 7).

Заметим, что если бы Смит и Эллиот приняли за стандарт любую другую кислоту, результаты оказались бы совершенно иными.

На основании данных Кольтгофа и Вилмана [4] об электропроводности растворов кислот мы определим λ_0 и константы диссоциации кислот несколькими приемами:

1. Как известно, Краус и Брэй закон разведения Оствальда представили в виде уравнения прямой:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{c\lambda}{K\lambda_0^2}. \qquad (6$$

График зависимости $1/\lambda$ от $c\lambda$ дает возможность определить λ_0 и K. Примеры такой экстраполяции для HCl и $HClO_4$ даны на рис. 3 и 4. Резуль-

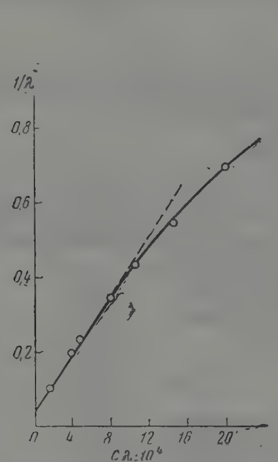


Рис. 3. Определение предельной электропроводности λ_0 и константы диссоциации $HClO_4$ в уксусной кислоте по Краусу и Брэю

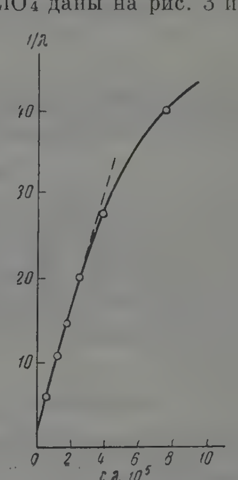


Рис. 4. Определение предельной электропроводности λ_0 и константы диссоциации HCl в уксусной кислоте по Краусу и Брэю

таты оказались следующие: $HClO_4$ — $\lambda_0 = 25$, pK = 5,40; HBr — λ_0 = =3,12, pK = 4,03; H_2SO_4 — $\lambda_0 = 1{,}0$, pK = 4,5; HCl — $\lambda_0 = 0{,}5$, pK = =5,24. Оказывается, что электропроводности при бесконечно большо разведении λ_0 кислот в безводной уксусной кислоте очень малы и различны, а не одинаковы, как это приняли Смит и Эллиот.

О том, как хорошо сохраняются константы, свидетельствуют следую щие данные для HCl (при $\lambda_0 = 0{,}5$): $c = 0{,}0000358$ *моль/л*, pK = 5,2 $c = 0{,}0001317$, pK = 5,25; $c = 0{,}0002752$, pK = 5,28; $c = 0{,}00052$ pK = 5,25; $c = 0{,}001075$, pK = 5,28; $c = 0{,}00377$, pK = 5,22.

Важно отметить, что хлорная кислота, как показывает экстраполяци оказывается слабее других кислот. Но это противоречит всем други данным — положению изотермы электропроводности (рис. 1) и поте циометрическим измерениям [11, 13].

2. Для определения λ_0 и констант диссоциации кислот в безводн уксусной кислоте мы использовали метод Фуоса и Крауса [28] и мет Шидловского. Оба эти метода приводят к одним и тем же резул татам.

На рис. 5 и 6 приведены результаты определения констант по Фуо и Краусу и по Шидловскому. Результаты оказались следующие (втор приближение): $HClO_4$ — $\lambda_0 = 50$, pK = 6,14; HBr — $\lambda_0 = 5$, pK = 4,57; HCl — $\lambda_0 = 0{,}4$, pK = 5,46.

Как и следовало ожидать, результаты экстраполяции по Фуосу и раусу очень близки к результатам экстраполяции по Краусу и Брэю. сли последние исправить на ионную силу по Дебаю

$$pK = pK_c + 2A\sqrt{\alpha c}, \tag{7}$$

о совпадение окажется полным. Например, ля HCl $pK_c = 5{,}25$, а исправленное $pK = 5{,}45$, е. полностью совпадает со вторым приближеием по Фуосу и Краусу.

Но и в случае экстраполяции по Фуосу и раусу хлорная кислота остается самой сла-

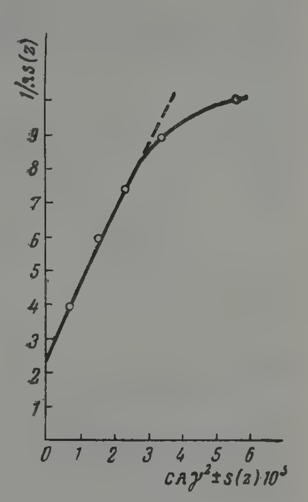


Рис. 5

Рис. 6

ис. 5. Определение предельной электропроводности λ_0 и константы диссоциации $HClO_4$ в уксусной кислоте по Фуосу и Краусу

ис. 6. Определение предельной электропроводности λ_0 и константы диссоциации HCl в уксусной кислоте по Шидловскому, 2 приближение

й. Это противоречие с экспериментальными фактами не снимается и вскрывается.

3. Для экстраполяции λ_0 кислот мы использовали также уравнение нзагера в виде:

$$\lambda_0' = \frac{\lambda + A\sqrt{\alpha c}}{1 - B\sqrt{\alpha c}}, \tag{8}$$

е A и B — легко подсчитываемые константы. Для уксусной кислоты $= 170$, $B = 10{,}5$.

Величина λ_0', как известно, является функцией концентрации и лишь и $c = 0$, $\lambda_0' = \lambda_0$:

$$\lambda_0' = \lambda_0 + ac. \tag{9}$$

При вычислении λ_0' по уравнению (8) величине α придавались различе значения.

а) $\alpha = 1$. Это допущение для относительно концентрированных расоров в уксусной кислоте неверно. Однако при больших разведениях оно иближенно справедливо.

б) $\alpha = \sqrt{K/c}$, причем значения констант диссоциации брались из раты Кольтгофа и Брукенштейна (табл. 1, столбец 9) и по нашим потенометрическим измерениям (табл. 1, столбец 11). В обоих случаях конанты определены независимыми методами, не связанными с электроюводностью, и разнятся между собой на 2—3 порядка.

Результаты оказались следующие: $HCl - \lambda_0 = 0{,}6$, $pK = 5{,}25$; $H_2SO_4 - \lambda_0 = 1{,}2$, $pK = 4{,}35$; $HBr - \lambda_0 = 3{,}4$, $pK = 4{,}10$.

Определение предельной электропроводности λ_0 по уравнению (8) приводит к таким же результатам, что и экстраполяция по Краусу и Брэю и по Фуосу и Краусу. Причем результат экстраполяции почти не зависит от принятого значения α в формуле (8). Исключением является хлорная кислота. При концентрациях, меньших $0{,}5 \cdot 10^{-3}$, λ_0' в этом случае резко возрастает (рис. 7). Следовательно, в случае хлорной кислоты мы сталкиваемся с какой-то аномалией, которая обнаруживается только при экстраполяции $\lambda_0' - c$. По этой причине при расчете констант диссоциации хлорная кислота не может служить стандартом, как это было в работе Смита и Эллиота.

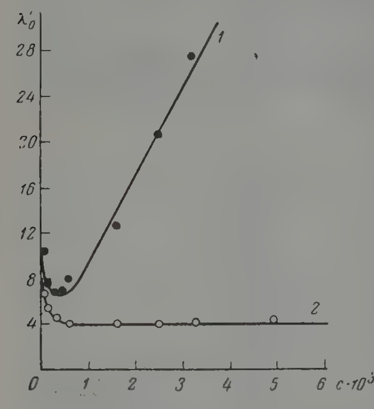


Рис. 7. Экстраполяция λ_0' $HClO_4$ в уксусной кислоте на нулевую концентрацию. Определение λ_0 при условии: *1* — $\alpha = 1$; *2* — $\alpha = \sqrt{K/c}$, $pK = 4{,}8$

Необычный ход кривой $\lambda_0' - c$ для хлорной кислоты можно объяснить или ошибкой эксперимента в области больших разведений или же тем, что в этой области концентраций имеет место отрицательная вязкость растворов кислоты. Поэтому проводимость $HClO_4$ сильно возрастает. Как известно, в водных растворах $HClO_4$ отрицательная вязкость проявляется до концентраций, превышающих 0,25 *моль/л* [29].

Для подсчета pK хлорной кислоты по этим причинам мы воспользовались уравнением (5), приняв в качестве стандарта HCl при $c = 10^{-3}$. Тогда оказывается, что для хлорной кислоты $pK = 2{,}85$, т. е. близко к pK, найденному нами из потенциометрических измерений.

Особенность хлорной кислоты состоит еще в том, что она образует с уксусной кислотой продукт присоединения ионного характера, тогда как другие кислоты образуют с растворителем продукты присоединения молекулярного типа.

Итак, наше определение констант диссоциации ряда минеральных кислот в безводной уксусной кислоте по данным электропроводности приводит к значениям констант, на 2—3 порядка бо́льшим, чем литературные значения. Полученные константы хорошо совпадают с нашими потенциометрическими измерениями (см. табл. 1, столбец 11).

В предыдущей статье [13] обсуждена надежность наших потенциометрических измерений. Здесь выше было показано, что правило Вальдена $\lambda_0\eta_0 = \text{const}$ не может служить основой для определения предельной электропроводности и, следовательно, констант диссоциации электролитов. В случае растворов кислот в безводной уксусной кислоте указанное правило приводит к завышенным величинам λ_0 и к очень низким константам диссоциации.

Определение λ_0 и констант диссоциации по Краусу и Брэю, Фуосу и Краусу, по Шидловскому, а также по Онзагеру приводит к совпадающим между собой величинам λ_0 и pK. Последние в свою очередь хорошо совпадают с потенциометрическими измерениями pK с использованием коэффициентов активности.

Наши величины pK отличаются также от данных Кольтгофа и Брукенштейна [10, 11], приведенных в столбце 9 табл. 1. Эти авторы индикаторным методом определили константу диссоциации HCl

К = 8,55. Константы диссоциации хлорной и серной кислот Кольт-ф и Брукенштейн нашли потенциометрически, по уравнению

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln K + \frac{RT}{2F} \ln c,$$

ичем «нормальный потенциал» цепи E_0 определен авторами из данных я HCl, константа которого известна. Следовательно, надежность констант ClO$_4$ и H_2SO_4 определяется надежностью нстанты HCl. Но константы, полученные дикаторным методом, как указывают сами льтгоф и Брукенштейн [10], зависят от акционной способности примененного ин-каторного основания и могут значительно личаться от констант, найденных класси-ким потенциометрическим методом. Это ложение отмечено также Н. А. Измайло-м [30].

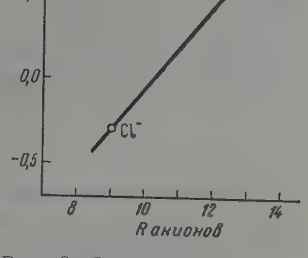


Рис. 8. Зависимость предельной электропроводности кислот в безводной уксусной кислоте от рефракции анионов

Таким образом, константы HCl и, следо-тельно, $HClO_4$ и H_2SO_4, найденные Кольт-ом и Брукенштейном, не являются не-висимыми величинами и поэтому отлича-ся от наших потенциометрических значе-й.

Отметим еще, что соотношение между нстантами диссоциации кислот по нашим нным несколько меньше, чем по данным других исследователей (см. бл. 1).

Обращает на себя внимание факт, что предельные электропроводности слот в уксусной кислоте очень малы и различаются в зависимости аниона.

На величину предельной электропроводности оказывает влияние вяз-ть растворителя. Но в ряду растворителей одной химической природы едельная электропроводность λ_0 определяется главным образом ди-ктрической проницаемостью растворителя: чем меньше диэлектри-кая проницаемость, тем меньше λ_0. Это иллюстрируется приведенными абл. 2 данными для некоторых электролитов в гидроксилсодержащих кислых растворителях.

Таблица 2

Предельная электропроводность электролитов, вязкость и диэлектрическая проницаемость растворителей при 25°

лектролит	λ_0					
	Растворитель					
	вода η=0,89, D=78,5	метанол η=0,55, D=31,5	этанол η=1,10, D=25	муравьиная кислота η=1,62, D=57	монохлор-уксусная кислота $\eta_{65°}$=2,22, D=25	уксусная кислота, η=1,1, D=6,2
	426,16	194,3	83,8	75,0	—	0,5
OONa	397	—	49	65,4	—	3,3
COONa	91,1	—	—	—	—	1,4
	149,8	105	46,3	62,7	26,3	—
l	126,4	97,1	43,0	—	23,8	—
	115	91	39,2	—	—	2,2

Уменьшение предельной электропроводности с уменьшением диэлек-ческой проницаемости растворителя, вероятно, объясняется увели-ием радиуса сольватированных ионов.

Н. А. Измайлов [30] показал, что дифференцирующее действие растворителей на силу кислот зависит в первую очередь от различия в энергии взаимодействия анионов кислот с растворителем. Последнее в свою очередь определяется локализацией заряда в анионах, мерой которой является их поляризуемость. Поляризуемость ионов можно оценить величиной рефракции свободных ионов. Оказалось, что pK кислот линейно зависит от величины рефракции анионов.

Точно так же можно объяснить и различия в величинах предельной электропроводности кислот в уксусной кислоте. Чем больше поляризуемость аниона, тем меньше энергия взаимодействия его с диполями растворителя, тем меньше, радиус с сольватированного иона, а следовательно больше его подвижность. На рис. 8 показано, что действительно предельная электропроводность кислот в уксусной кислоте является линейной функцией рефракции анионов.

Автор выражает благодарность проф. Н. А. Измайлову за обсуждение этой работы.

Выводы

1. На основании литературных данных построены изотермы эквивалентной электропроводности HCl, H_2SO_4, HBr и $HClO_4$ в безводной уксусной кислоте в широком интервале концентраций при 25°. Изотермы проходят через минимум и максимум электропроводности.

2. Установлено, что концентрация, отвечающая минимуму электропроводности кислот в уксусной кислоте, является функцией силы кислоты: $\lg c_{мин}$ является линейной функцией pK.

3. По данным [4] об изменении электропроводности кислот в зависимости от концентрации в безводной уксусной кислоте определены предельные электропроводности и константы диссоциации кислот. При этом использованы метод Крауса и Брэя, Фуоса и Крауса и уравнение Онзагера. Во всех случаях получены совпадающие результаты: $pK_{HCl} = 5{,}46$; $pK_{H_2SO_4} = 4{,}5$, $pK_{HBr} = 4{,}10$. При экстраполяции предельной электропроводности хлорной кислоты обнаружена аномалия. Поэтому константа хлорной кислоты вычислена иным путем: $pK_{HClO_4} = 2{,}8$[…]. Полученные из электропроводности pK кислот хорошо совпадают с нашими потенциометрическими определениями.

4. Установлена линейная зависимость между логарифмом предельной электропроводности кислот и рефракцией анионов.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 2.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Jones, Amer. Chem. Journ., 16, 1, 1894.
2. W. C. Eichelberger and V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc., 55, 3635, 193[…]
3. N. F. Hall and H. H. Voge, J. Amer. Chem. Soc., 55, 239, 1933.
4. I. M. Kolthoff and A. Willman, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1007, 1934.
5. M. Hlasko, E. Michalski, Roczn. Chem., 18, 220, 1930.
6. C. Maas and G. Jander, Fortschr. Chem. Forsch., 2, 219, 1953.
7. A. Hantzsch and W. Langbein, Z. anorgan. Chem., 204, 193, 19[…]
8. H. Sadek, J. Indian Chem. Soc., 29, 846, 1952.
9. А. М. Шкодин, Изв. высш. учебн. завед., Химия, 3, 36, 1960.
10. I. M. Kolthoff and S. Bruckenstein, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1, 19[…]
11. S. Bruckenstein and I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 78, 29[…] 1956.
12. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 3, 2161, 1936.
13. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки, Ж. физ. химии, 33, 2795, 1959.
14. M. Hlasko, Roczn. Chem., 17, 11, 1937.
15. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 24, 321, 1950.

. H. I. Schlesinger and A. W. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 36, 1589, 1914.
. А. И. Бродский, Физическая химия, т. II, стр. 613, 1948.
. J. Jonston, J. Amer. Chem. Soc., 31, 1010, 1909.
. К. С. Евстропьев, Ж. физ. химии, 6, 454, 1935.
. C. Kraus, The Properties of Conducting Systems, Цит. по А. И. Бродский. Современная теория электролитов, стр. 150, 1934.
. P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Leipzig, стр. 158, 1924.
. Н. А. Измайлов, Тр. Совещания по термодинамике и строению растворов в Москве. Изд-во АН СССР, М., 1959.
. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба, Укр. хим. ж., 20, 595, 1954.
. А. М. Шкодин и Л. И. Каркузаки, Тр. хим. ф-та и Ин-та химии ХГУ, 15, 5, 1956.
. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки и М. Т. Хименко, Ж. общ. химии, 27, 29, 1957.
. А. М. Сухотин, Сб. Тр. Совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд-во ХГУ, 1960.
. T. L. Smith and J. H. Elliot, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3566, 1953.
. R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 57, 488, 1935.
. Справочник химика, т. III, стр. 418, 1952.
. Н. А. Измайлов. Тр. хим. фак-та и Ин-та химии ХГУ, 18, 25, 1957.

ACID—BASE EQUJLIBRIA IN ANHYDROUS ACETIC ACID

II. ELECTROCONDUCTIVITY AND DISSOCIATION CONSTANTS OF MINERAL ACIDS

A. M. Shkodin (Kharkov)

Summary

From the data of Kolthoff and Willman on the electroconductivity of mineral acids n anhydrous acetic acid the dissociation constants of the acids have been calculated th the aid of the method of Kraus and Brey, Fuoss and Krauss, by the method of Shidvsky and also with the aid of Onsager's equation. Coinciding results hav en obtained in all cases: $pK_{HCl} = 5.45$, $pH_{HbK} = 4.10$; pK Hbr = 4.10, $pK_{HClO_4} =$ 2.85, $pK_{HClO_4} = 2.85$, $pK_{H_2SO_4} = 4.5$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

К ПРЯМОМУ МЕТОДУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

С. П. Детков

Прямой метод определения давления пара состоит в измерении силы отдачи камеры, когда из отверстия в камере выходит молекулярный поток. Впервые этот метод использовался Майером [1] и Фольмером [2] и получил широкое распространение в последнее время [3—9].

Метод имеет высокую точность в интервале давлений 10^{-7}—10^{-4} *атм*, а в комбинации с другими методами, например эффузионным, дает возможность определять молекулярный вес пара [7].

Аппарат, применявшийся в работе [8], состоит из эвакуированной до давления 10^{-5} *мм* рт. ст. вертикальной трубки, по оси которой опускается упругая нить. Внизу к нити припаивается поперечное коромысло с двумя эффузионными камерами на концах. При эффузии молекул пара нить закручивается. Давление пара вычисляется по формуле:

$$p = \frac{2F}{a_1 y_1 \gamma_1 + a_2 y_2 \gamma_2}; \; F = C\theta,$$

где F — момент силы отдачи; θ — угол закручивания упругой нити; C — коэффициент пропорциональности; a_1 и a_2 — площади отверстий в камерах; y_1 и y_2 — расстояния от оси вращения до центров отверстий; γ — отношение силы отдачи камеры при данном отверстии к силе отдачи при отверстии с бесконечно тонкими краями. Поправочный коэффициент η является чисто геометрическим фактором, если молекулы не конденсируются на стенках отверстия. Одно из наиболее простых его выражений можно получить при цилиндрическом отверстии в камере.

В эффузионных методах определения давления пара аналогичным поправочным коэффициентом служит фактор вероятности W (10), который определяется как вероятность преодоления молекулой цилиндрической трубы без возвращения ее обратно. Фактор вероятности может быть вычислен с большой точностью, но не может заменить коэффициент η, так как распределение молекул по направлениям при их выходе из цилиндрического отверстия не подчиняется закону косинуса.

Фриман и Серси [6] на основании работ Клаузинга [11, 12] вычислили десять значений поправочного коэффициента η при отношении высоты цилиндра к диаметру от 0 до 1. Однако, как ниже показывается, эти вычисления весьма сложные и недостаточно точные. Пью, Барроу и др. в своих работах отказались от применения поправочного коэффициента и воспользовались калибровкой прибора по веществу с хорошо известным давлением пара. Такой сравнительный метод связан с погрешностью в определении пара эталона и не может считаться удовлетворительным.

В настоящей работе получено точное выражение для поправочного коэффициента при условиях:

а) плотность молекул, входящих в цилиндрическую трубу отверстия камеры, одинакова для всех элементов сечения;

б) распределение по направлениям молекул, входящих в трубу, и молекул, отраженных от ее стенок, описывается законом косинуса;

в) распределение плотности падающих молекул на стенках трубы линейное.

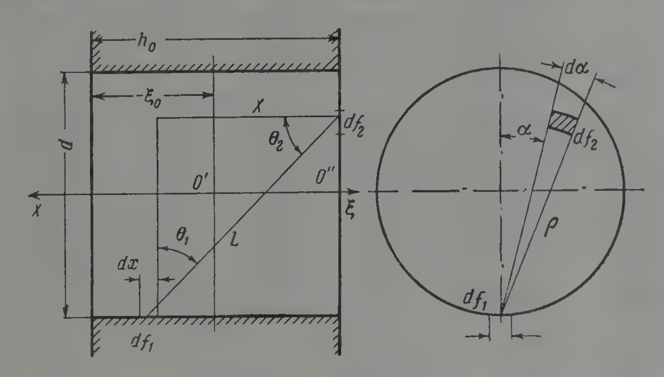
Автор использует при этом работу О. Е. Власова [13], который вычислил фактор вероятности W на основании весьма точного линейного закона распределения плотности молекулярного потока по длине цилиндра для коротких цилиндров.

На рисунке 1 показана короткая цилиндрическая труба — выход из эффузионной камеры. Пусть в соответствии с рисунком молекулярный поток направляется слева направо (из камеры) в абсолютный вакуум. Точка O' располагается на середине оси цилиндра. Точка O'' — начало отсчетов координаты x. Обозначим ν_0 — плотность молекулярного потока, входящего в трубу. Плотность потока, падающего на стенки трубы, уменьшается с уменьшением x и в точке O' всегда будет равна 0,5 ν_0. Плот-

сть добавочного потока, падающего на стенки сосуда, до плотности ν_0 обозначается Если обеспечить указанный добавочный поток так, что плотности входящего в убу потока и отраженного потока от стенок сосуда будут равны ν_0, то и плотность тока, выходящего из трубы, будет равна ν_0. Распределение молекул по направлеям определится законом косинуса, и поправочный коэффициент η будет равен едице. Обозначая долю до единицы, связанную с отдачей цилиндра при выходе добачного потока, величиной η', получим искомый коэффициент

$$\eta = 1 - \eta'.$$

Таким образом, задача сводится к определению величины η'.



Согласно О. Е. Власову [3] распределение плотности падающего добавочного пока описывается уравнением

$$\nu = \nu_0 \left[0{,}5\left(1 + B\,\frac{h}{d_0}\right) - B\,\frac{x}{d_0} \right] = \nu_0 \left(D - \frac{B}{d_0}\,x \right), \qquad (1)$$

е

$$B = \frac{4 + 3\varkappa_0^2}{6\varkappa_0 + 4\varkappa_0^3 + 4\sqrt{(1+\varkappa_0^2)^3}}, \qquad \varkappa_0 = \frac{h}{2d_0}$$

— высота цилиндра, d_0 — диаметр цилиндра.

Для проверки этого уравнения составляется интеграл фактора вероятности, решее которого записывается в виде

$$W = \frac{1+\varphi}{2} + \frac{B}{3}\left[2 - 2\sqrt{4\varkappa_0^2 + 1} + \varkappa_0 (1 - \varphi)\right], \qquad (2)$$

е $\varphi = (2\varkappa_0 - \sqrt{4\varkappa_0^2 + 1})^2$ — вероятность того, что молекула пройдет через трубу ямо, без соприкосновения с ее стенками.

В таблице приведены значения $B_{\text{Вл}}$ и $W_{\text{Вл}}$ по Власову. Величина $W_{\text{Вл}}$ хорошо впадает с точными данными Клаузинга [12]. Линейный закон Клаузинга, использонный в работе Фримана и Серси, менее точен по сравнению с формулой (1). Велина $B_{\text{Кл}}$ по Клаузингу выражается уравнением

$$B_{\text{Кл}} = \frac{\sqrt{4\varkappa_0^2 + 1} - \varphi}{2\varkappa_0 (\sqrt{4\varkappa_0^2 + 1} + 1)}. \qquad (3)$$

Численные значения $B_{\text{Кл}}$ показаны в таблице; там же приведены вычисления $_{\text{Кл}}$ по уравнению (2). Как видно, О. Е. Власов [13] дал более точное выражение для эффициента B.

Переходим теперь к составлению интеграла для коэффициента η'. Элементарный гловой коэффициент $d\psi$ означает долю излучения, попадающую с элемента боковой оверхности цилиндра df_1 на элемент выходного сечения цилиндра df_2 и выражается ормулой:

$$d\psi = \frac{\cos\theta_1 \cos\theta_2}{\pi L^2}\, df_2,$$

где L — расстояние между элементами df_1 и df_2, θ_1 и θ_2 — углы между нормалями к этим элементам и направлением L.

$\frac{h}{d_0}$	$B_{Вл}$	$B_{Кл}$	$W_{Вл}$	$W_{Кл}$	W [12]	η	$\eta_{ф}$ [6]
0,1	0,92863	0,92761	0,9092	0,9092	0,9092	0,9373	0,938
0,2	0,86404	0,86079	0,8341	0,8341	0,8341	0,8784	0,877
0,3	0,80556	0,79981	0,7711	0,7712	0,7711	0,8247	0,825
0,4	0,75260	0,74464	0,7177	0,7178	0,7177	0,7762	0,778
0,5	0,70457	0,69505	0,6719	0,6721	0,6720	0,7326	0,734
0,6	0,66099	0,64666	0,6320	0,6326	0,6320	0,6935	0,690
0,7	0,62139	0,61087	0,5970	0,5976	0,5970	0,6584	0,676
0,8	0,58536	0,57529	0,5660	0,5669	0,5659	0,6267	0,629
0,9	0,55252	0,54340	0,5384	0,5394	0,5384	0,5981	0,540
1,0	0,52254	0,51472	0,5136	0,5147	0,5136	0,5721	0,577
1,1	0,49513	0,48885	0,4913	0,4924	0,4914	0,5485	—
1,2	0,47002	0,46544	0,4711	0,4720	0,4711	0,5269	—
1,3	0,44697	0,44416	0,4527	0,4534	0,4527	0,5071	—
1,4	0,42578	0,42476	0,4360	0,4364	0,4359	0,4889	—
1,5	0,40625	0,40700	0,4207	0,4204	0,4205	0,4722	—
1,6	0,38822	0,39069	0,4065	0,4057	0,4062	0,4569	—
1,7	0,37155	0,37566	0,3937	0,3921	0,3931	0,4425	—
1,8	0,35611	0,36176	0,3818	0,3794	0,3809	0,4293	—
1,9	0,34176	0,34887	0,3717	0,3683	0,3695	0,4169	—
2,0	0,32843	0,33688	0,3605	0,3563	0,3589	0,4056	—

Как видно из рисунка

$$\cos\theta_1 = \frac{\rho\cos\alpha}{L}, \quad \cos\theta_2 = \frac{x}{L}, \quad L = \sqrt{\rho^2 + x^2}, \quad df_2 = \rho d\rho\, d\alpha.$$

Отдача цилиндра при испускании доли $d\psi$ излучения элемента df_1 записывается:

$$dF = \nu p \cos\theta_2 d\psi df_1; \quad df_1 = 0{,}5\, d_0 dx d\beta,$$

где p — среднее количество движения одной молекулы.

Отдача цилиндра при излучении выходного сечения цилиндра с интенсивностью δ_0 равна

$$F_0 = \frac{2}{3}\nu_0 \frac{\pi d_0^2}{4} p.$$

Дифференциальное уравнение для коэффициента η' выразится так:

$$d\eta' = \frac{dF}{F} = 6\frac{\nu}{\nu_0}\frac{\cos\theta_2}{\pi d_0^2} d\psi\, df_1.$$

Окончательное интегральное выражение имеет вид:

$$\eta = 1 - \frac{3}{\pi^2 d_0}\int_0^{2\pi}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}\int_0^h\int_0^{d_0\cos\alpha} \cos\alpha\left(D - \frac{B}{d_0}x\right)\frac{x^2\rho^2}{(x^2+\rho^2)^{5/2}} d\beta\, d\alpha\, dx\, d\rho.$$

Интегрирование производится в записанном порядке с использованием таблиц [14] и приводит к решению

$$\eta = 1 - \frac{4}{\pi k}\left\{D\frac{h}{d_0}[\mathbf{E} - (1-k^2)\mathbf{F}] + \frac{2}{3}B\left[\frac{2k^2-1}{k^2}(\mathbf{E} - (1-k^2)\mathbf{F}) + \frac{1-k^2}{2}\mathbf{F} - k\right]\right\},$$

где $\mathbf{F}$ и $\mathbf{E}$ — полные эллиптические интегралы 1-го и 2-го рода с модулем k.

$$k = \frac{d_0}{\sqrt{h^2 + d_0^2}}.$$

В таблице приведены значения величины η для отношений $h/d_0 = 0$—2, через 0,1.

Все вычисления проводились с семью знаками после запятой, так что точность данных определилась используемыми таблицами полных эллиптических интегралов [15].

Для сравнения в столбце 8 приведены результаты вычислений Фримана и Сорси [6].

Выводы

1. Получено аналитическое выражение поправочных коэффициентов при расчетах авления пара в прямом методе для цилиндрических отверстий в камерах. Выражение вляется точным при соблюдении ряда условий, в частности линейного распределения лотности молекулярного потока, падающего на стенки цилиндрического отверстия.
2. Показано, что линейный закон, предложенный О. Е. Власовым, точнее, чем ли-ейный закон Клаузинга, использованный Фриманом и Серси.
3. Погрешность, связанная с использованием линейного закона распределения лотности падающего молекулярного потока, увеличивается с удлинением цилиндра.

Уральский электромеханический институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступила
12.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mayer, Z. Phys. 67, 240, 1931.
2. M. Vollmer, Z. phys. Chem. Bodenstein Festband, 863, 1931.
3. Neumann u. Völker, Z. phys. Chem., A161, 33, 1932.
4. K. Niwa, Z. Shibata, J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., 3, 53, 1940.
5. G. Wessel, Z. Phys. 130, 539, 1951.
6. R. D. Freeman a. A. W. Searcy, J. Chem. Phys., 22, 762, 1954.
7. A. W. Searcy a. R. D. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5229, 1954.
8. R. F. Barrow, P. G. Dodsworth, A. R. Downie, E. A. H. S. Jeffries, Trans. Faraday Soc., 51, 1354, 1955.
9. A.C.P. Pugh a. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc., 54, 671, 1958.
10. С. П. Детков, Ж. физ. химии, 31, 2367, 1957.
11. P. Clausing, Z. Physik, 66, 471, 1930.
12. P. Clausing, Ann. Physik, 12, 961, 1932.
13. О. Е. Власов, Изв. В.Т.И., № 1 (44), 1929.
14. И. М. Рыжик и И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, рядов, сумм и произведений. Гос. изд. техн.-теор. литер. М.— Л., 1951; Г. Д. Двайт, Таблицы интегралов и др. математ. формулы, ИЛ, М., 1948.
15. Н. Самойлова-Яхонтова, Таблицы эллиптических интегралов, ОНТИ, 1935.

ON THE DIRECT METHOD OF VAPOR PRESSURE DETERMINATION

S. P. Detkov *(Sverdlovsk)*

Summary

An analytical expression has been obtained for the correction factors for the cylind-al holes in the chambers in vapor pressure calculations by the direct method. The pression is exact provided a number of conditions are fulfilled, in particular, linear stribution of the density of the molecular stream impacting on the walls of the cylindri- opening. It has been shown that the linear relation proposed by Vlasov is more accu-e than that of Clausing employed by Freeman and Searcy. The error associated with use of the linear law of density distribution of the impacting molecular beam inc-ses with increase in cylinder length.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

УСТАНОВКА С ВРАЩАЮЩИМСЯ ДИСКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

М. П. Белянчиков, Ю. В. Плесков и В. Г. Поминов

После развития В. Г. Левичем [1] теории конвективной диффузии применительно к вращающемуся в растворе диску, метод вращающегося дискового электрода находит весьма широкое применение в практике физико-химического исследования: для определения концентрации и коэффициентов диффузии растворенных веществ, для изучения кинетики электрохимических процессов, растворения твердого тела в жидкости, некоторых гомогенных химических процессов и т. п. [2—6].

В ряде случаев необходимо вести измерения в условиях интенсивной подачи реагирующего вещества из объема раствора к поверхности электрода (при сохранении ламинарного режима течения жидкости), что осуществляется увеличением скорости вращения диска. Описанные в литературе установки с вращающимся электродом [2, 7] позволяют достичь скорости вращения 20000—22000 об/мин. Они обладают рядом конструктивных недостатков и неудобны в работе (отсутствует плавная регулировка числа оборотов, невозможны сколько-нибудь продолжительные измерения при высокой скорости вращения и т. д.). Описываемая ниже лабораторная установка свободна от перечисленных недостатков и позволяет производить изучение электрохимических процессов в условиях интенсивного перемешивания раствора. Скорость вращения электрода плавно меняется в интервале 900—33000 об/мин.; стабильность скорости вращения ± 1% от установленного значения.

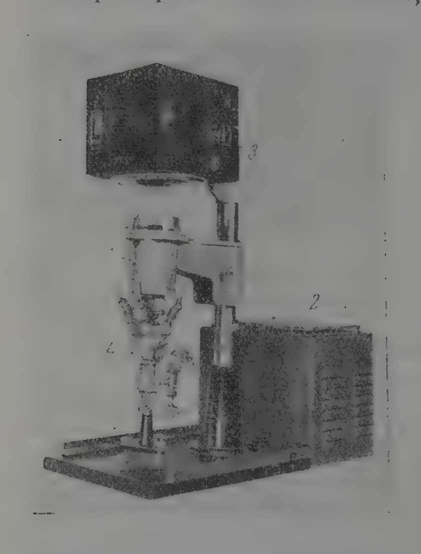


Рис. 1. Общий вид установки с вращающимся электродом: *1* — электродвигатель; *2* — электронный генератор; *3* — стробтахометр; *4* — электрохимическая ячейка

Установка смонтирована на настольном штативе (рис. 1) и включает в себя следующие части:

1. Высокочастотный электродвигатель с вертикально расположенным валом, на нижнем конце которого укреплен электрод.

2. Электронный генератор, приводящий электродвигатель во вращение.

3. Строботахометр ПСТ-1 для измерения скорости вращения.

4. Электрохимическая ячейка.

Электродвигатель. Вкачестве привода применяется высокочастотный короткозамкнутый асинхронный электродвигатель трехфазного тока мощностью 0,05 *квт.* (рис. 2). Статор *3* двигателя собран из пластин электротехнической стали Э-44, толщиной 0,35 *мм*. Число пазов $z_1 = 12$. Обмотка статора двухслойная, выполнена проводом ПЭВ-2.

Пакет статора размещен внутри корпуса *8*, представляющего собой полый цилиндр. С обоих торцов к корпусу крепятся щитки *6* и *12*, в которых установлены подшипники *11*. Центрирование статора и щитков по одной поверхности исключает образование заметной серпообразности воздушного зазора между ротором и статором, что необходимо для безвибрационной работы двигателя на высоких оборотах.

Опорами вала ротора *5* служат радиально-упорные шарикоподшипники ЦКБ-667 с посадочным диаметром под вал 9 *мм*. Их особенность заключается в наличии так называемого «замка» на внутреннем кольце и базировании сепаратора по бортам наружного кольца. Предварительный натяг подшипников, необходимый для нормальной работы двигателя, осуществляется пружиной *10* и составляет 2—3 *кг*. Ротор двигателя состоит из пластин железа и «беличьего колеса». Число прутьев $z_2 = 10$.

Электронный генератор. Питание электродвигателя осуществляется от электронного силового генератора мощностью 0,1 *квт*. Скорость вращения ротора электродвигателя изменяется путем изменения частоты генератора в интервале 15—550 *гц*. Генератор состоит из задающего генератора, каскада предварительного усиления, конечной ступени, блока питания и набора емкостей для сдвига фаз в обмотке двигателя (рис. 3).

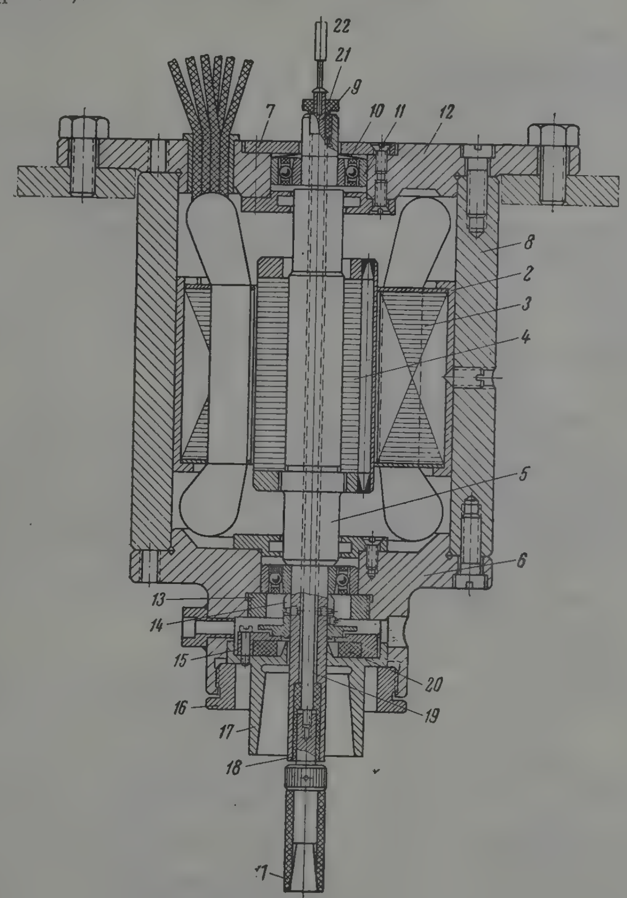


Рис. 2. Высокочастотный электродвигатель: *1* — электрод; *2* — стакан статора; *3* —пластина статора, *4* — пластина ротора; *5* — вал ротора; *6* —щиток нижний; *7* — шайба; *8* — корпус; *9* — валик; *10* — пружина; *11* — подшипник; *12* — щиток верхний; *13* — гайка; *14* — втулка; *15* — меднографитное кольцо; *16* — гайка; *17* — конус; *18* — изолирующая втулка; *19* — изолирующая трубка, *20* — упругий элемент, *21* — изолирующая втулка; *22* — меднографитная игла

Задающий генератор работает на лампах 6Ж3П и 6Н1П по двухкаскадной RC-[с]хеме. Параметры частотно-избирательного четырехполюсника в цепи положитель[но]й обратной связи рассчитаны на частоты 15—550 *гц*. Этот интервал разбит на четыре [д]иапазона, причем ступенчатая регулировка частоты производится переключением [ем]костей частотно-избирательного четырехполюсника *, а плавная регулировка — [пе]ременным сдвоенным сопротивлением.

Фазопереворачивающая ступень работает на лампе 6Н9 по автобалансной схеме, [пр]едмощный каскад — на лампе 6Н7 по парафазной схеме. Конечная ступень собрана [по] двухтактной ультралинейной схеме на лампах ГУ-50 по две лампы в плече. Для

* Одновременно с переключением диапазонов происходит переключение емкостей [дл]я сдвига фаз в обмотке двигателя.

коррекции частотной характеристики усилителя управляющие сетки ламп ГУ-50 шунтируются цепочками из сопротивлений и емкостей. Первичная обмотка выходного трансформатора также шунтируется емкостями.

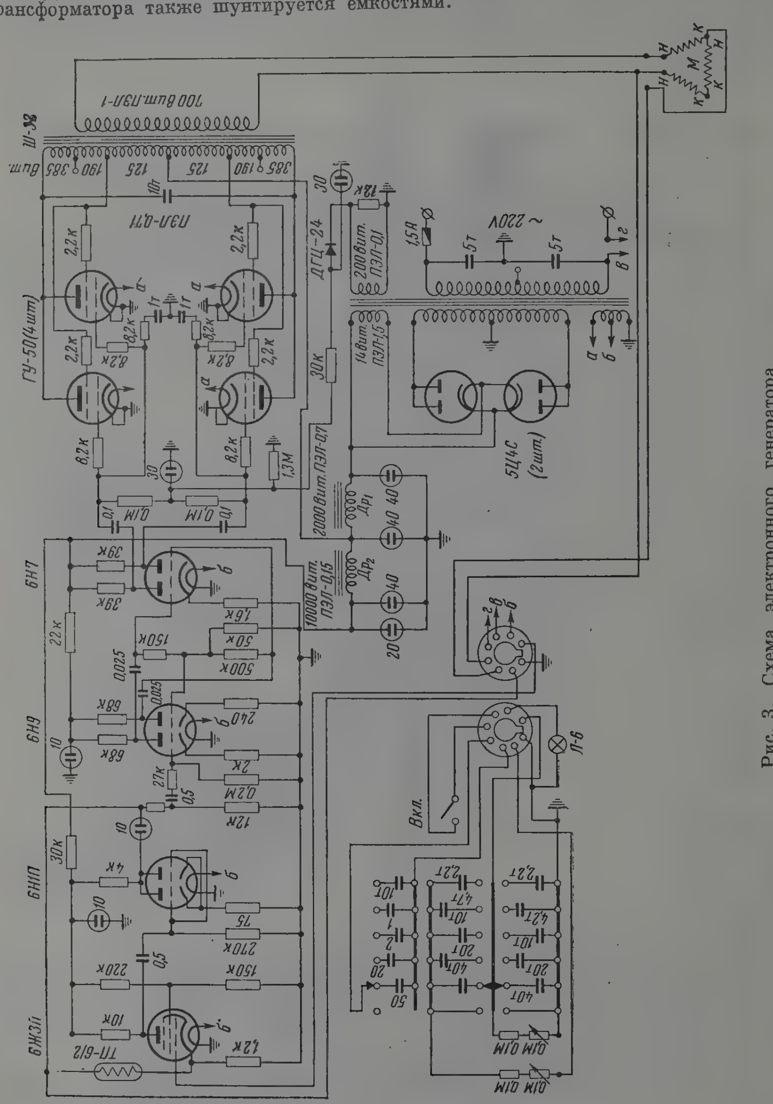


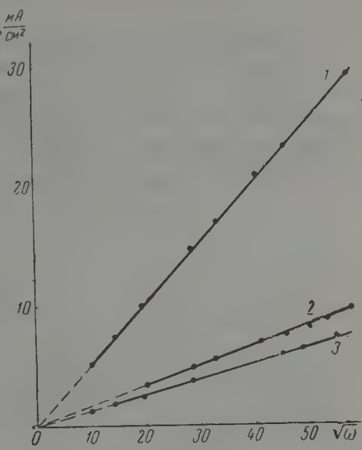
Рис. 3. Схема электронного генератора

Для питания генератора от сети переменного тока служит двухполупериодный кенотронный выпрямитель, собранный на лампах 5Ц4С. Для сглаживания выпрямленного тока поставлен двухъячейный фильтр.

Электрод и уплотнительное устройство (рис. 2). Электрод *1* представляет собой стальной стержень, на котором укреплен усеченный конус из исследуемого металла. Рабочей поверхностью является нижнее основание усеченного конуса диаметром 6,5 *мм*; боковая поверхность электрода закрыта кожухом из тефлона. К установке может быть изготовлено несколько взаимозаменяемых электродов *. Электрод закрепляется на валу ротора *5* при помощи изолирующей втулки *18*

* При необходимости производить измерения в условиях турбулентного течения жидкости следует использовать электрод необтекаемой формы [8].

и удерживается от смещения в вертикальном направлении валиком *9*, проходящим внутри вала ротора и изолированным от него хлорвиниловой трубкой *19* и втулками *18* и *21*. Подвод тока к электроду осуществляется при помощи скользящего контакта, образованного верхним концом валика *9*, в который запрессована платиновая головка,



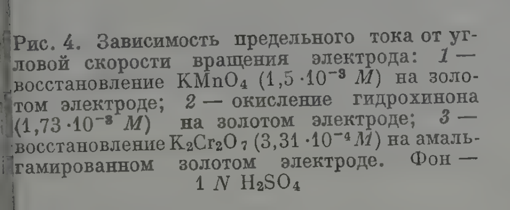


Рис. 4. Зависимость предельного тока от угловой скорости вращения электрода: *1* — восстановление $KMnO_4$ ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M*) на золотом электроде; *2* — окисление гидрохинона ($1{,}73 \cdot 10^{-3}$ *M*) на золотом электроде; *3* — восстановление $K_2Cr_2O_7$ ($3{,}31 \cdot 10^{-4}$ *M*) на амальгамированном золотом электроде. Фон — 1 *N* H_2SO_4

и расположенной по оси вала меднографитной иглой *22*, неподвижно укрепленной на корпусе двигателя. Сопротивление контакта не превышает нескольких десятых ома.

Электрохимическая ячейка устанавливается под мотором и прижимается стеклянным шлифом к конусу *17*. Герметизация ячейки при вращении электрода достигается при помощи латунной втулки с фланцем *14*, закрепленной на валу, и неподвижного меднографитного кольца *15*, расположенного над конусом *17*. Кольцо *15* прижимается к втулке *14* упругим элементом *20* из губчатой резины. Зазоры между втулкой *14* и валом *5* и между кольцом *15*, конусом *17* и упругим элементом *20* заливаются лаком.

Экспериментальная часть

Согласно [1], предельный ток диффузии на вращающийся дисковый электрод определяется выражением:

$$i_d = 0{,}62\, nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c,$$

где n — число электродов, участвующих в процессе; F — число Фарадея; ν — кинематическая вязкость раствора; D и c — соответственно, коэффициент диффузии и концентрация реагирующего на электроде вещества; ω — угловая скорость вращения электрода ($\omega = 2\pi m$, где m — число оборотов электрода в секунду). Приведенная формула справедлива для ламинарного режима течения жидкости (число Рейнольдса $1 \ll Re < 10^5$).

На рис. 4 приведена зависимость предельного тока i_d от $\sqrt{\omega}$ для различных реакций окисления и восстановления. Как видно из рис. 4, прямая пропорциональность между i_d и $\sqrt{\omega}$ для реакций восстановления $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ и окисления гидрохинона сохраняется во всем исследованном интервале ω (число Рейнольдса $10^3 < Re < 4 \cdot 10^4$), что свидетельствует о сохранении в нашем случае ламинарного режима движения жидкости до 33000 об/мин.

Приносим благодарность В. С. Батрукову, сконструировавшему электрод и уплотнительное устройство.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
10.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959.
2. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 202, 1959.
3. E. Hogge, M. Kraichman, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1431, 1954.
4. Ю. В. Плесков, Ж. физ. химии, **34**, 623, 1959.
5. И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Ж. физ. химии, **30**, 2315, 1956; **33**, 2331, 1959.
6. Я. Коутецкий, В. Г. Левич, Докл. АН СССР, **117**, 441, 1957.
7. Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина, Изв. Каз. филиала АН СССР, Серия хим. наук, вып. 3, 41, 1957.
8. Г. Л. Видович, А. И. Федорова, Докл. АН СССР, **109**, 135, 1956.

AN ARRANGEMENT WITH A ROTATING DISC ELECTRODE

M. P. Belyanchikov, Yu. V. Pleskov and V. G. Pominov (Moscow)

Summary

An arrangement with a rotating disc electrode has been described for kinetic studies of electrochemical processes on intensive stirring of the solution. The arrangement comprises a high-frequency motor on the shaft of which is attached the electrode, an electronic generator to drive the motor, a stroboscopic tachometer for measuring the rotation speed and an electrochemical cell. The speed of rotation of the electrode may be gradually varied from 900 to 33000 r/min.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

ДИСКУССИЯ

IO ПОВОДУ СТАТЬИ Д. С. КОРЖИНСКОГО «ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ» [1]

А. В. Сторонкин

По содержанию статьи Д. С. Коржинского [1] считаю необходимым сделать сле-ющие замечания.

1. Автор статьи пишет ([1], стр. 1536—1537): «Проблема экстремумов темпера-ры и давления была рассмотрена Гиббсом и Коноваловым для двухкомпонентных стем. Затем теорема Гиббса — Коновалова была обобщена на случай многокомпо-нтных систем в обстоятельных работах Сореля и Жуге. Результаты этих работ изло-ены в фундаментальном курсе химической термодинамики И. Пригожина и Р. Де-ай. Этой же проблеме посвящена более поздняя работа А. В. Сторонкина*, который, к видно из отсутствия необходимых ссылок, не знал работ французских и бельгий-их авторов по данной проблеме».

Во-первых, неправильно, что моя работа [2] «посвящена» проблеме экстремумов мпературы и давления, так как в ней этому вопросу посвящена только одна глава 4 страниц из 120). Во-вторых, Д. С. Коржинский ошибочно утверждает, что «про-ема экстремумов температуры и давления» была рассмотрена не только Коновало-м, но и Гиббсом лишь «для двухкомпонентных систем». В действительности же Гиббс л выводы и формулировки своих законов, которые справедливы для любой n-ком-нентной гетерогенной системы, имеющей экстремум давления и температуры. иббс ([3], стр. 99; [4], стр. 146, 147) показал, что если составы двух многокомпонент-ых фаз одинаковы, то условие их равновесия выражается уравнением:

$$(m''v' - m'v'')\,dp = (m''\eta' - m'\eta'')\,dt. \tag{1}$$

сюда на примере бинарных систем Гиббс сделал вывод, что при равенстве составов ух фаз давление имеет экстремум при постоянстве температуры, а экстремум тем-ратуры при постоянстве давления. Этот вывод воспроизведен Гуггенгеймом ([5] р. 77, 78). Поскольку вышеприведенное уравнение справедливо для любого числа мпонентов, то и выводы Гиббса, сделанные на основе этого уравнения, справедливы кже для любого числа компонентов.

На этот факт, неизвестный, очевидно, Д. С. Коржинскому, я указал в работе [2] тр. 37), на которую ссылается автор статьи. После общего вывода закона Гиббса — оновалова при помощи обобщенного дифференциального уравнения ван-дер-Ваальса формулировки закона для многокомпонентных двухфазных систем, мною было от-чено ([2], стр. 38): «Гиббс ([3], стр. 99) вывел это правило чисто теоретическим пу-м на примере (а не для — *А. Ст.*) бинарных систем...». Совершенно общий характер еет вывод Гиббса ([3], стр. 99, 100; [4], стр. 147, 148) и относительно свойств много-ачных систем, имеющих экстремумы давления при постоянстве температуры и эк-ремум температуры при постоянстве давления. В связи с этим мною было отмечено 2], стр. 46): «Гиббс [2] рассмотрел условие экстремума давления и температуры та-х систем на примере трехкомпонентной трехфазной системы и указал, что получен-е результаты могут быть распространены на любые значения n». Таким образом ббс, а не кто-либо другой, дал общие формулировки законов для гетерогенных си-ем, имеющих экстремумы давления при постоянстве температуры и температуры при стоянстве давления.

Из приведенной выше цитаты видно, что Д. С. Коржинский неправильно интер-етирует выводы Гиббса и что им невнимательно были просмотрены соответствующие зделы моей работы.

2. Д. П. Коноваловым было впервые указано, а ван-дер-Ваальсом ([5, стр. 259) рого доказано, что обратная теорема об экстремуме давления (при $T = \text{const}$) температуры (при $p = \text{const}$), когда составы сосуществующих фаз одинаковы, мо-т и не выполняться. «Предвиденный Д. П. Коноваловым случай, где обратная тео-

* См. [2].

рема не имеет места, встречается лишь тогда, когда одинаковыми становятся не только составы, но и плотности жидкости и сосуществующего с ней пара» ([6,], стр. 260) Д. С. Коржинский ошибочно возражает против этого строго доказуемого положения. Прямая теорема («если p при постоянстве T и T при постоянстве p имеют экстремум, то составы сосуществующих фаз одинаковы»), в отличие от обратной, не имеет исключений.

Д. С. Коржинский правильно отмечает, что экстремумы p при $T = \text{const}$ и T при $p = \text{const}$ нераздельно существуют тогда, когда коэффициенты при dp и dT в уравнении (1) отличны от нуля, и что если один из указанных коэффициентов равен нулю, то экстремумы наблюдаются раздельно.

3. Как следует из содержания рассматриваемой статьи, Д. С. Коржинский придает большое значение обсуждению условий, при которых имеют место экстремумы химических потенциалов компонентов гетерогенных систем. В частности, в выводах статьи автор пишет: «Рассмотренный вывод теоремы Гиббса — Коновалова в обобщенных параметрах имеет преимущество своей общности, так как он распространяется на случаи экстремумов не только температуры и давления, но и на экстремумы химических потенциалов компонентов» ([1], стр. 1544).

Поскольку в статье отсутствуют соответствующие ссылки, у читателя может сложиться неправильное представление, что Д. С. Коржинский впервые в литературе обсуждает этот вопрос.

Вопрос об экстремумах химических потенциалов компонентов гетерогенных систем в связи с общей задачей о зависимости химических потенциалов от состава был рассмотрен на примере тройных систем автором настоящего письма совместно с М. М. Шульц [7, 8]. В упомянутых статьях на основе условий равновесия и устойчивости гетерогенных систем были выведены закономерности, устанавливающие связь между изменениями химических потенциалов и изотермо-изобарическими изменениями состава, и, в частности, условия экстремума химических потенциалов. Эти теоретические выводы были использованы в ряде статей [9—12] при обсуждении экспериментальных данных о равновесии гетерогенных систем.

Необходимо отметить, что в статье Д. С. Коржинского отсутствуют ссылки на указанные работы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
26.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Коржинский, Ж. физ. химии, 32, 1536, 1958.
2. А. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, 1948.
3. J. W. Gibbs, The scientific papers, т. 1. 1906.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, М.— Л., 1950.
5. Гуггенгейм, Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса, 1941.
6. Ван-дер-Ваальс и Констамм, Курс термостатики, ОНТИ, М., 1936.
7. А. В. Сторонкин, М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ, № 11, 153, 1954.
8. М. М. Шульц, А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, № 22, 11, 1956.
9. А. В. Сторонкин, Н. П. Маркузин, Ж. физ. химии, 29, 111, 1955.
10. Н. П. Маркузин, А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, № 10, 123, 1957.
11. А. В. Сторонкин, Л. Э. Симанавичус, Вестн. ЛГУ, № 22, 104, 1957.
12. М. П. Сусарев, Н. А. Смирнова, Вестн. ЛГУ, № 16, 85, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 7

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОБ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ

(ОТВЕТ А. В. СТОРОНКИНУ)

Д. С. Коржинский

В моей статье об экстремальных состояниях [1] отмечались две ошибки в работе .. В. Сторонкина [2].

1) А. В. Сторонкин писал: «Экстремумы давления и температуры существуют ;егда совместно и не могут наблюдаться раздельно» ([1], стр. 37). Из текста возраже- ;ий А. В. Сторонкина [3] вытекает, что эту ошибку он признает.

2) Далее А. В. Сторонкин указывал: «Следует подчеркнуть, что обратная теорема б экстремуме давления и температуры, когда состав сосуществующих фаз одинако- ый, вообще говоря, не имеет места» ([2], стр. 38). В сочетании с первым вышеприве- енным утверждением отсюда следует, что состояние двухфазовой системы с одинако- ым составом фаз не обязательно экстремально (раз может отсутствовать экстремум авления, то, в силу первого утверждения А. В. Сторонкина, будет отсутствовать и кстремум температуры). Это положение тоже ошибочно, так как состояние с одина- овым составом фаз двухфазовой системы будет обязательно экстремальным (либо отношении и T и p, либо в отношении одного из них), и в этом смысле обратная те- рема Гиббса — Коновалова, как и прямая, не может иметь исключений. В пояснение писал: «Отсутствие экстремума температуры при равенстве составов двух фаз и их лотностей означало бы равенство также и их удельных энтропий, т. е. равенство сех $k+2$ основных удельных параметров двух фаз, что... с точки зрения правила аз невероятно... (фазовые превращения второго рода здесь не рассматриваются)» ([1], тр. 1541). Несмотря на эти пояснения, в своем ответе А. В. Сторонкин пишет, будто отрицаю возможность случая, когда при одинаковости составов двух фаз экстре- ум давления отсутствует и опять пишет: «Прямая теорема... в отличие от обратной е имеет исключений» [3], т. е. обратная теорема имеет исключения. Помимо призна- ия возможности раздельных экстремумов для T и p А. В. Сторонкину еще следовало ы признать невозможность случая, когда при равенстве составов фаз двухфазовой истемы отсутствовали бы экстремумы и для T и для p одновременно, т. е. признать бязательность обратной теоремы.

Данная мною ранее формулировка прямой и обратной теоремы Гиббса — Конова- ова может быть наглядно пояснена нижеследующей таблицей параметров системы, сохранением прежних обозначений [1].

Главные интенсивные параметры системы T, $-p$, $\mu_a, \ldots, \mu_k$, взятые в произвольной оследовательности, обозначим как $t_1, \ldots, t_{k+2}$, а сопряженные с ними в уравнениях ермодинамических потенциалов экстенсивные параметры фаз s^j, v^j, $m_a^j, \ldots, m_k^j$, взя- ые в соответствующей последовательности, обозначим как $X_1^j, \ldots, X_{k+2}^j$. В нижеследую- щей таблице, разделенной на четыре сектора, под каждым интенсивным параметром ерхней строчки расположены сопряженные с ним экстенсивные параметры фаз, ричем каждой фазе соответствует особая строчка. Число $l \geqslant 0$, так что число столбцов левой части таблицы равно или больше числа фаз ϕ (но не может превышать числа $+ 1$).

$t_1, t_2, \ldots, t_{\phi+l}$	$t_{\phi+l+1}, \ldots, t_{k+2}$
$X_1^{'}, X_2^{'}, \ldots, X_{\phi+l}^{'}$	$X_{\phi+l+1}^{'}, \ldots, X_{k+2}^{1}$
. . . .	. . . .
. . . .	. . . .
$X_1^{\phi}, X_2^{\phi}, \ldots, X_{\phi+l}^{\phi}$	$X_{\phi+l+1}^{\phi}, \ldots, X_{k+2}^{\phi}$

Теорема Гиббса—Коновалова: Состояние, в котором экстенсивные параметры $X_1, X_2, \ldots, X_{\phi+l}$ в ϕ-фазах (левый нижний сектор таблицы) связаны между собою ли-

нейной зависимостью, экстремально в отношении каждого из интенсивных параметров $t_{\phi+l+1}, \ldots, t_{k+2}$ (правый верхний сектор таблицы), при условии постоянства всех параметров этого последнего ряда, кроме одного из них, проходящего через экстремальное значение. Обратно, из экстремальности каждого из параметров $t_{\phi+l+1}, \ldots, t_{k+2}$ при условии постоянства остальных параметров этого ряда (правый верхний сектор таблицы), следует наличие линейной зависимости между экстенсивными параметрами $X_1, \ldots, X_{\phi+l}$ рассматриваемых ф фаз (левый нижний сектор таблицы).

В этой формулировке видна полная эквивалентность прямой и обратной теорем, которые здесь, как и у некоторых других авторов (см., например, [4], стр. 510), изложены в другой последовательности, чем у А. В. Сторонкина [2].

Согласно данному изложению теоремы Гиббса—Коновалова, для экстремальности состояния в отношении T и p нет необходимости, чтобы линейная зависимость распространялась на содержания всех компонентов в сосуществующих фазах, она может распространяться только на часть из них. Так, для экстремальности двухфазовой системы в отношении T и p достаточна пропорциональность содержаний двух компонентов в двух фазах, т. е. состав этих двух фаз в многокомпонентной системе может быть различным. Подобные случаи имеют особое значение для «систем с вполне подвижными компонентами» [5], в которых химические потенциалы «вполне подвижных» компонентов могут являться такими же факторами состояния системы, как температура и давление.

Академия наук СССР
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии

Поступила
1.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Коржинский, Ж. физ. химии, 32, 1536, 1958.
2. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, 1948.
3. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 34, 1643, 1960.
4. J. Prigogine, R. Defay, Thermodynamique chimique, T. I, 11, 1950.
5. Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов, Изд-во АН СССР, 1957.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ПРИБЛИЖЕННОМ РАСЧЕТЕ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ

М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень

Изотопный эффект в свойствах веществ принято характеризовать величинами

$$\frac{G_D}{G_H} = A \quad (1)$$

$$G_D - G_H = B \quad (2)$$

м., например, [1] и [2]) *. В исследованиях, в которых изотопный эффект изучался ля большого числа веществ или в широком интервале условий, было установлено, то A и B не являются постоянными. Констатацией этого факта обычно и ограничиаются.

Между тем, в большинстве случаев можно достичь удовлетворительных резульатов, если учесть изменения A и B с помощью приближенного линейного уравнения

$$G_D = aG_H + b. \quad (3)$$

ри сопоставлении значений свойств в двух рядах сходных веществ, отличающихся изотопному составу (в данных условиях), это уравнение является примером перого метода сравнительного расчета [3]; если же его применять для сопоставления начения свойств двух веществ, отличающихся по изотопному составу, то оно является стным примером четвертого метода сравнительного расчета [4]. Точность (3) в обем случае не зависит от степени различия в величинах G_H и G_D, т. е. от того, насколь a отличается от единицы, а b от нуля.

В качестве примеров рекомендуемой зависимости укажем на уравнения

$$(t_{кр})_{DX} = 0{,}9864\,(t_{кр})_{HX} + 4{,}4 \quad (4)$$

$$n_{D_2O} = 0{,}919075\ n_{H_2O} + 0{,}10319. \quad (5)$$

первом из них сравниваются критические температуры галогенидов дейтерия и вопода (X=Cl, Br, J), во втором — показатели преломления воды и тяжелой воды зависимости от длины волны. Уравнение (4) приводит к среднему отклонению от ытных данных в 0,07°, уравнение (5) — в 0,002%. Обе величины соизмеримы ошибка определения соответственно $t_{кр}$ [5] и n (см. [2]), в то время как изменение величин $(t_{кр})_{DX} - (t_{кр})_{HX}$, $n_{D_2O} - n_{H_2O}$, $\frac{(t_{кр})_{DX}}{(t_{кр})_{HX}}$ и $\frac{n_{D_2O}}{n_{H_2O}}$ лежат далеко за пределами пошности эксперимента.

В весьма широком интервале температур, когда (1) и (2) становятся неудовтворительными, а (3), давая существенный выигрыш в точности по сравнению 1) и (2), все же приводит к не очень достоверным результатам, можно повысить ность расчета, обратившись к уравнению

$$\lg G_D = a \lg G_H + b, \quad (6)$$

яющемуся частным примером четвертого метода сравнительного расчета. Целебразность перехода в таких случаях от обычных к логарифмическим шкалам очена; на одном примере она была показана в [6].

---

* Здесь и в дальнейшем G_H — свойство G вещества, содержащего один изотоп пример, водород), а G_D — то же свойство вещества, содержащего другой изотоп пример, дейтерий).

Сравнительный метод расчета можно использовать и для приближенного вычисления значений свойств веществ с различным содержанием данного изотопа, например, с различной степенью дейтерирования x. Для этого следует установить зависимость коэффициентов a и b от x (см., например, [6]). Это позволяет в ряде случаев определить приближенные значения рассматриваемых свойств веществ, не располагая для них какими-либо опытными данными.

Зная $G - t$-зависимость для веществ с различным содержанием изотопа, можно воспользоваться и другим методом сравнительного расчета; в рассматриваемом случае ему будет отвечать приближенное линейное уравнение

$$G_t = aG_{t_0} + b, \tag{7}$$

в котором при температурах t_0 и t сопоставлены значения данного свойства веществ, отличающихся по изотопному составу.

В докладе одного из авторов [7] были сообщены многочисленные примеры, показывающие широту охвата опытного материала рекомендуемыми здесь соотношениями и точность их применения; многие из них будут приведены в [8].

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва
Сычуаньский университет
Чэнду, КНР

Поступила
22.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Химия изотопов. Изд. АН СССР, изд. 2-е, М., 1957.
2. П. Киршенбаум, Тяжелая вода. ИЛ, М., 1953.
3. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, **27**, 934, 1953.
4. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, **29**, 1132, 1955.
5. И. Б. Рабинович, В. А. Горбушенков, Докл. АН СССР, **120**, 566, 1958.
6. М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень, Acta sci. natur. Univ. Szechuan., № 6, 71, 1959.
7. М. Х. Карапетьянц, Научно-техническая конференция ин-та им. Д. И. Менделеева, М., 1960. Тезисы докладов, стр. 9, 1960.
8. М. Х. Карапетьянц, Вестн. техн. и экон. информ. (в печати).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ II РОДА

В. К. Семенченко

Разногласия, существующие по вопросу о сущности фазовых переходов II рода, и число работ, появляющихся по этому вопросу, показывают, что вопрос этот нельзя считать решенным. Мы полагаем, что сформулированная нами недавно теорема о предельно устойчивых состояниях [1] позволяет дать более обоснованное решение о природе фазовых переходов II рода.

Эренфест [2] определил фазовые переходы II рода, как переходы, при которых изобарно-изотермические потенциалы Z сбеих фаз равны тождественно, их первые производные также равны, но вторые производные не равны.

Обозначая $X_i = T,\ p,\ \mu,\ \mathbf{E},\ \mathbf{H};\ x_i = S,\ v,\ c_j,\ \mathbf{D},\ \mathbf{B}$, имеем

$$Z' = Z''; \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial Z'}{\partial X_i'}\right)_{X_j} = x_i' = \left(\frac{\partial Z''}{\partial X_i''}\right)_{X_j} = x_i''; \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z'}{\partial X_i^2}\right)_{X_j} = \left(\frac{\partial x_i'}{\partial X_i'}\right)_{X_j} \neq \left(\frac{\partial^2 Z''}{\partial X_i^2}\right)_{X_j} = \left(\frac{\partial x_i''}{\partial X_i}\right)_{X_j}. \tag{3}$$

Условие (1) является излишним, так как оно вытекает из (2): $Z' = U' + pv' - TS' = U'' + pv'' - TS''$; $U' = TS' - pv' = U'' = TS'' - pv''$ и $v' = v''$ и $S' = S''$ по (2).

Следовательно, условия Эренфеста сводятся к двум независимым постулатам (2) и (3). Условие (2) совпадает с условием, необходимым, но не достаточным для того, чтобы переход был критическим. Однако в критической точке касательные к обеим ветвям бинодали и синодали равны и тождественны с касательной к критической изотерме, а в точке фазового перехода II рода их обратные величины $(\partial x_i / \partial X_i)_{X_j}$, а следовательно, и они сами, образуют по (3) конечный угол:

$$\left(\frac{\partial x_i'}{\partial X_i'}\right)_{X_j} - \left(\frac{\partial x_i''}{\partial X_i''}\right)_{X_j} = \left(\frac{dx_i}{dX_i}\right)_{X_j} = \Delta\left(1 \Big/ \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j}\right) \neq 0. \tag{4}$$

Следовательно, чтобы доказать априорную возможность существования фазовых переходов II рода, мы должны доказать, что существует предельный случай равновесия ($x_i' = x_i''$), при котором коэффициенты устойчивости равновесных фаз не равны друг другу. Возможность доказательства этого положения выяснилась после формулировки теоремы о предельно устойчивых состояниях [1], что мы сейчас и покажем.

Устойчивость равновесия определяется по Гиббсу [3] значением детерминанта D, равного для системы, состояние которой определяется i координатами x_i:

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_2 \ldots x_i} & \cdots & \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_2 \ldots x_{i-1}} \\ \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_1}\right)_{x_2 \ldots x_i} & \cdots & \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_2 \ldots x_{i-1}} \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Можно показать, что вторые производные термодинамического потенциала Z равны обратным значениям производных $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$, которые выражаются черз

адиабатические производные $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$, входящие в детерминант D таким образом [1]:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} = \frac{D}{\dfrac{\partial (X_1 \ldots X_{i-1})}{\partial (x_1 \ldots x_{i-1})}}, \tag{6}$$

то позволяет записать условие (4) так:

$$\Delta \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{X_j} = \Delta \, \frac{1}{D} \, \frac{\partial (X_1 \ldots X_{i-1})}{\partial (x_1 \ldots x_{i-1})}. \tag{7}$$

Выражение (7) показывает, что неравенство адиабатических коэффициентов устойчивости $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$, следствием которого является и неравенство детерминантов устойчивости D, является достаточным условием для выполнения неравенства Эренфеста (3).

До недавнего времени рассматривалась возможность только нижней границы детерминанта устойчивости D. Однако всякая положительная величина лежит в границах:

$$0 \leqslant D \leqslant +\infty. \tag{8}$$

Рассмотрение верхней границы [1] приводит к выводу о существовании предельно устойчивых состояний, в которых по крайней мере один из адиабатических коэффициентов устойчивости $(\partial X_i / \partial x_i)_{xi} \to \infty$, вследствие чего $D \to \infty$. Примерами предельно устойчивых состояний являются вещества при абсолютном нуле, сверхдиамагнетики и He_{II}. Предельно устойчивые фазы во всем поле своего существования имеют заданные значения одного из адиабатических коэффициентов устойчивости детерминанта D, равные бесконечности. Изодинамические производные, обратные значения $1 \Big/ \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{X_j} = 1 \Big/ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_i^2}\right)_{X_j}$, равны бесконечности только в том случае, если в них входит сила или координата, входящая в адиабатическую производную, равную бесконечности. Следовательно, на всем протяжении существования предельно устойчивой фазы, сверхфазы, она обладает заданным и определяющим ее значением некоторых $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$, а поэтому D и $(\partial X_i / \partial x_j)_{X_j}$. Вторая фаза не может иметь таких значений $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$, так как она также являлась бы сверхфазой, поэтому для сверхфаз условия (3), (4) должны всегда выполняться, и предельный, аналогичный критическому переход в них должен быть фазовым переходом II рода в смысле Эренфеста.

Таким образом мы видим, что фазовые переходы II рода оказываются некоторым особым случаем критических переходов, возможными только для равновесий между сверхфазами и обычными фазами, например, сверхдиамагнетик (сверхпроводник) — обычный проводник, He_{II} — He_I.

Истолкование многочисленных случаев равновесий в сплавах, полимерах и растворах, как равновесий II рода, а переходов между этими фазами, как фазовых переходов II рода, необоснованно, так как в обычном равновесии при предельном переходе вторые производные $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$ всегда равны. Мы полагаем, что эти переходы являются закритическими переходами, где происходит не разрыв вторых производных Z потенциала, а прохождение их через конечные экстремумы [4].

Коэффициенты устойчивости, как это можно показать [3, 5], обратно пропорциональны флуктуациям. Следовательно, в сверхфазе флуктуации ряда параметров прекращаются, поэтому критический переход сверхфаз, являющийся переходом II рода, не будет для этих параметров сопровождаться таким бурным развитием флуктуаций, как обычный критический переход.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 4.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 368, 1959; Ж. физ. химии, **33**, 1234, 1959.
2. P. Ehrenfest, Proc. Amsterd. Acad., **36**, 147, 1933.
3. Гиббс, Термодинамические работы, ГИТТЛ, Москва, 1950.
4. В. К. Семенченко, Докл. АН СССР, **92**, 625, 1953, **99**, 1045, 1954; Сборник «Применение ультраакустики к исследованию вещества, МОПИ, Москва, 1956, стр. 51.
5. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, **21**, 1461, 1947.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ С АМИНАМИ И КЕТОНАМИ

С. Г. Энтелис, В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин и О. В. Нестеров

Мы обнаружили, что реакции ацилирования аминов и кетонов хлорангидридами органических кислот сопровождаются хемилюминесценцией. Свечение наблюдается при помощи фотоумножителя ФЭУ-29, чувствительного в области 350—610 $m\mu$.

Сведения об изучавшихся реакциях, условиях их проведения и полученных результатах приведены ниже. Опыты проводились при комнатной температуре.

Реакция	Реагенты		Сигнал * отн. един.	Примечание
	I	II		
$C_6H_5NH_2$ (I) + C_6H_5COCl (II)	Хлорбензол 0,5 *моль/л*	Хлорбензол 0,5 *моль/л*	0	Осадок
$C_6H_5NH_2$ (I) + C_6H_5COCl (II)	Бензол 0,5 *моль/л*	Бензол 0,5 *моль/л*	0,55	Осадок
$C_6H_5NH_2$ (I) + C_6H_5COCl (II)	Ацетон 0,5 *моль/л*	Ацетон 0,5 *моль/л*	2—5,5	Нет осадка
$C_6H_5NH_2$ (I) + $ClOC(CH_2)_4COCl$ (II)	Ацетон 0,5 *моль/л*	Толуол 0,23 *моль/л*	> 6,5	Осадок
$C_6H_5NH_2$ (I) + $ClOC(CH_2)_4COCl$ (II)	Бензол 0,5 *моль/л*	Толуол 0,23 *моль/л*	> 7	Осадок
CH_3COCH_3 (I) + C_6H_5COCl (II)	Ацетон	Бензол 0,5 *моль/л*	0,35	Нет осадка
CH_3COCH_3 (I) + $ClOC(CH_2)_4COCl$ (II)	Ацетон	Толуол 0,23 *моль/л*	0,7	Нет осадка
$C_6H_5NH_2$ (I) + HCl (II)	Хлорбензол 0,5 *моль/л*	Хлорбензол, насыщ. раствор	0,01	Нет осадка

* Сигнал, равный единице, соответствует $\sim 2 \cdot 10^4$ квантов в секунду из 1 $см^3$ реактора.

Хемилюминесценция несомненно связана с экзотермическими стадиями реакции. Реакция ацилирования аминов хлорангидридами обычно сопровождается образованием солей аминов и кристаллизацией продуктов реакции. Однако из данных, приведенных в таблице, следует, что эти процессы не ведут к хемилюминесценции. Таким образом наблюдаемое свечение вызывается протеканием реакции ацилирования.

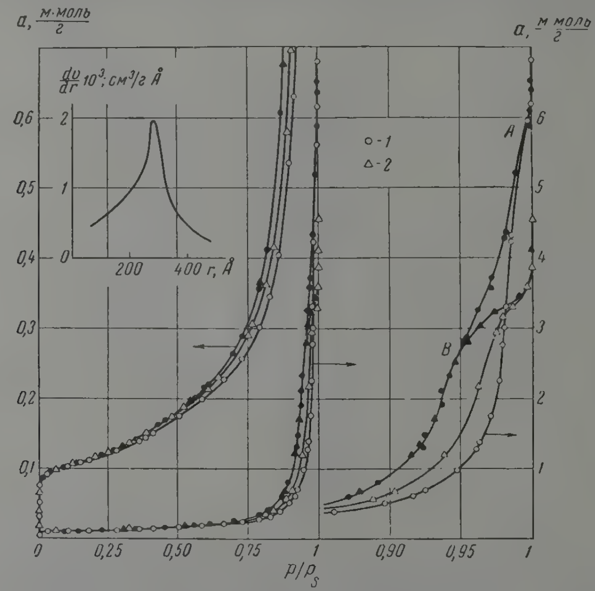
Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
29.XII.1959

АВТОПРЕССОВАНИЕ САЖИ И КАЖУЩИЙСЯ СОРБЦИОННЫЙ ГИСТЕРЕЗИС

А. А. Исирикян

Обычно полагают [1], что в процессах формирования пористой структуры адсор-бентов, получающихся при высушивании гидрогелей, главную роль играют капил-лярные силы, сжимающие гидрогель в твердую компактную массу ксерогеля. В [2 было показано превращение рыхлого аэрогеля кремнезема в мелкопористыйсилика-гель лишь при увлажнении и высушивании его. Авторы [2] объяснили наблюденны ими эффект также действием капиллярных сил. Однако в этих случаях капиллярно сжатие сорбентов происходит на фоне других осложняющих процессов. Например



Изотерма адсорбции *н*-гексана на графитированной термической саже: *1* — первая серия и *2* — вторая серия. Слева наверху — кривая распределения объема пор по их радиусам. Черные точки — десорбция

в гидрогеле продолжается синерезис и химическая конденсация коллоидных части в зоне их касания, а при смачивании аэрогеля — растворение, гидратация поверх-ности частиц [3] и возможная их химическая конденсация.

Исследуя дифференциальные теплоты адсорбции * паров *н*-гексана на прокален-ной при 3000° термической саже с удельной поверхностью по адсорбции паро азота 29,1 $м^2/г$, автор обнаружил гистерезис адсорбции при малых давления пара и сжатие образца в процессе сорбции с уменьшением предельного сорбцион-ного объема (объема пор) от 0,8 до 0,5 $см^3/г$. Так как химическое взаимодействи или набухание в нашей системе графит — гексан исключено, то капиллярные явлени

* Адсорбционно-калориметрическая аппаратура описана в [4]. Измерения про-изводились при 20°.

десь выступают уже в своем чистом виде и автопрессование сажи однозначно объясняется механическим натяжением вогнутой поверхности жидкости, сконденсированой между частицами сажи.

На средней части рисунка приведена изотерма адсорбции полностью, а слева и права — начальные и конечные участки ее в более крупном масштабе.

Первая серия измерений, доведенная до насыщения, указала на существование редельного сорбционного объема $v_s = 0{,}8$ *см³/г* и весьма широкую область гистерезисной петли, доходящую до $p/p_s = 0{,}05$.

Вторая серия опытов, проведенная после высоковакуумного откачивания сажи при 00°, дала изотерму адсорбции, отличную по форме от первой, а именно: сократился рбционный объем до 0,5 *см³/г*, сузилась гистерезисная петля в области капиллярной онденсации, и исчез гистерезис при малых давлениях пара. Дальнейшие опыты прили к воспроизведению изотермы второй серии во всех ее частях. Таким образом уже осле первого адсорбционно-десорбционного цикла образовалась новая более или енее жесткая структура в массе сажи (в агломератах).

Формирование пористой структуры сажи произошло главным образом при десорбии пара и завершилось в точке пересечения двух десорбционных ветвей изотермы а рисунке — участок изотермы десорбции от A до B). При этом сжимающее адсорнт отрицательное гидростатическое давление возросло от 0 до 10 *атм* *. Из полунных величин v_s можно рассчитать координационное число n (число касаний на одну жевую частицу), которое вследствие автопрессования увеличилось на $\Delta n =$ 5,5—4,3 = 1,2. При $n = 9$ объем пор составил бы 0,2 *см³/г*, т. е. первоначальный ъем пор уменьшился бы в четыре раза. Ясно, что для сажи с меньшими частицами и и смачивании ее жидкостью с большей величиной поверхностного натяжения моно получить значительно больший эффект автопрессования. Например, для системы нальная сажа — вода капиллярные силы могут развить давление до 100—150 *атм*.

Обнаруженное явление автопрессования объясняет причину уплотнения как жи, так и других высокодисперсных порошков в технологических процессах их крого гранулирования, и позволит в дальнейшем глубже изучить происходящие и этом явления. Кроме того, при исследовании адсорбции и капиллярной конденции паров на высокодисперсных порошках автопрессование адсорбента (лиофильго) всегда будет давать кажущуюся гистерезисную петлю при малых относительных влениях пара. В таких случаях для разграничения кажущегося сорбционного гиерезиса от действительного, необходимо дополнительное исследование, как это исано выше.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

И. Е. Неймарк, Успехи химии, **25**, 284, 1956.
M. F. Johnson a. H. E. Ries, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4289, 1950.
А. А. Исирикян и А. В. Киселев, Докл. АН СССР, **115**, 343, 1957.
А. А. Исирикян и А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **31**, 2127, 1957.

* Капиллярное гидростатическое давление рассчитывалось по формуле Журена, редний радиус кривизны пленки — по формуле Кельвина.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 7

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ. УРАВНЕНИЕ НИСХОДЯЩЕЙ ВЕТВИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Я. П. Гохштейн и А. Я. Гохштейн

Применяя к соотношению между концентрацией и ее градиентом на границе электрода [1] теорему о среднем и опираясь на быстрое убывание граничной концентрации со временем, можно показать, что на небольшом расстоянии от пика осциллографической волны зависимость тока I от потенциала электрода E будет следующей:

$$I(E) = nFSc_0\sqrt{v}\sqrt{\frac{D}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{E-E_a}}, \tag{1}$$

v — скорость линейного изменения потенциала; n — число электронов реакции; F — число Фарадея; s — площадь электрода; c_0 — концентрация исходного вещества в растворе, выраженная в *моль/мл*; D — коэффициент диффузии; E_a — в небольшой степени зависит от E. Неучет этого факта влечет ошибку, которая, как будет показано ниже, не превышает 2—3%. Однако можно исключить и этот источник ошибки, получив формулу (1) другим путем. В результате E_a будет постоянным, а единица в числителе заменится близким к ней коэффициентом. Для этого обратим внимание на приближенное равенство:

$$y(z) = \sum_{\nu=1}^{m} a_\nu (z - z_\nu)^p = a_0 (z - z_0)^p, \tag{2}$$

которое становится довольно точным при $z > z_\nu + \Delta$ (a_ν, z_ν, a_0, z_0, $\Delta > 0$, $|p| \leqslant 1$ — постоянные). Например, точность приближения

$$y(z) = \frac{1}{\sqrt{z-1}} + \frac{1}{\sqrt{z-2}} = \frac{1,996}{\sqrt{z-1,558}} \quad \left(p = -\frac{1}{2}\right)$$

достигает 0,1% при $z \geqslant 5$. При неограниченном возрастании z ошибка остается меньше 0,2%. Аналогичное свойство распространяется и на интегралы. При этом в (2) знак суммы заменяется знаком интеграла.

Для определения постоянных коэффициентов были численно проинтегрированы уравнения обратимой и необратимой электрохимических реакций:

$$\int_0^z \frac{\eta_0(\lambda)\,d\lambda}{\sqrt{z-\lambda}} = \frac{1}{1+e^{\sigma-z}}; \tag{3}$$

$$\int_0^z \frac{\eta_{\text{н}}(\lambda)\,d\lambda}{\sqrt{z-\lambda}} = 1 - e^{\sigma-z}\eta_{\text{н}}(z); \tag{4}$$

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{D}{\pi}}\frac{1}{c\sqrt{v}}\sqrt{\frac{RT}{nF}}\varphi_0, \qquad \eta_{\text{н}} = \sqrt{\frac{D}{\pi}}\sqrt{\frac{RT}{\alpha nF}}\frac{\varphi_{\text{н}}}{c\sqrt{v}}, \tag{5}$$

полученные после учета граничных условий для $c(0, t)$. $c(0, t)$ — концентрация исходного вещества на границе электрода, $\varphi = dc(0, t)/dx$; σ было выбрано равным $\ln 10^3$. Результаты вычислений приведены на рис. 1. Условная единица для обратимого процесса равна $0,0118/n$ вольт, для необратимого $0,0118/\alpha n$ вольт.

Значения функций $\eta_0 = 0,255$ и $\eta_{\text{н}} = 0,282$ в точке пика согласуются с результатами, полученными ранее Рендлсом [2] и Делахеем [3]. Однако настоящее вычисление предпринято с целью получить значения этих функций за пиком, на достаточном удалении от него. Из рис. 1 видно, что начиная с $\bar{n} = 21$ обе функции чрезвычайно близки

уг к другу. Точка $\bar{n} = 21$ находится на расстоянии от пика в $0{,}0543/n$ вольт для обра-мого и $0{,}0543/\alpha n$ вольт — для необратимого процессов. Учитывая возможные мини-льные значения $n = 1$ и $\alpha = 0{,}25$, можно теоретически гарантировать совпадение то-в для процессов различной степени обратимости на расстоянии от пика, большем V. В отдельных случаях это расстояние меньше. Пользуясь какими-либо двумя значениями из рис. 1 (например при $\bar{n} = 25$ и $\bar{n} = 30$), по формулам:

$$\bar{n}_0 = \frac{\eta_1^2 \bar{n}_1 - \eta_2^2 \bar{n}_2}{\eta_1^2 - \eta_2^2}, \quad a_0 = \eta_1 (n_1 - n_0) \tag{6}$$

жно определить искомые коэффициенты для каждой из функций η_0 и $\eta_н$:

$$\eta_0 = 0{,}4524\ (\bar{n} - 15{,}94)^{-1/2}; \quad \eta_н = 0{,}4567\ (\bar{n} - 15{,}53)^{-1/2}. \tag{7}$$

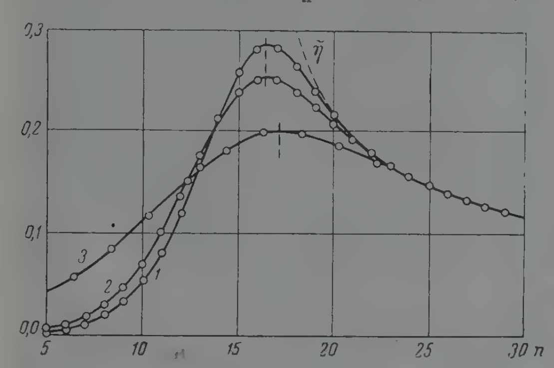


Рис. 1. Волны полярографического тока для: 1 — обратимой реакции; 2 — необратимой реакции при $\alpha = 1$ и 3 — при $\alpha = 0{,}5$ и нисходящая ветвь, вычисленная по формуле $\eta = 0{,}454\ (\bar{n} - 15{,}7)^{-1/2}$

На рис. 1 даны значения среднего этих функций, $\tilde{\eta} = 0{,}454\ (\bar{n} - 15{,}7)^{-1/2}$. Нача- отсчета потенциала удобно избрать потенциал пика E_1. Переход к старым пере-ным в (7) дает формулы нисходящей ветви для обратимой:

$$I_0 = nF sc_0 \sqrt{v} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{0{,}964}{\sqrt{|E - E_1| + \frac{0{,}0056}{n}\left(\frac{T}{T_0}\right)}} \tag{8}$$

обратимой:

$$I_н = nF sc_0 \sqrt{v} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{0{,}974}{\sqrt{|E - E_1| + \frac{0{,}0104}{\alpha n}\left(\frac{T}{T_0}\right)}} \tag{9}$$

ций. Если тип волны и число электронов неизвестны, то при $|E - E_1| > 0{,}2$ вольт о пользоваться формулой:

$$I = nF sc_0 \sqrt{v} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{0{,}970}{\sqrt{|E - E_1|} + 0{,}013}, \tag{10}$$

нающейся усреднением двух предыдущих при значениях $n = 1$, $\alpha = 0{,}5$; $T = T_0$. нятые значения $n\alpha$ и T не связывают применения формулы (10), так как при $|E -$ $> 2V$ токи различных процессов с достаточной точностью совпадают. Ошибки ул (8)—(10) в практически важной области потенциалов не превосходят 1%. При аниченном возрастании потенциала ошибка остается в пределах 3,6%, что сле- из сопоставления числителей в формулах (1) и (8).

Независимость полярографического тока от типа процесса при $|E - E_1| > 2$ удобна для аналитических определений. Уравнение (10) дает следующие значени тока на расстояниях 0,20; 0,27; 0,30 V от максимума:

$$I_{0,20} = 1{,}143 \cdot 10^5\, nsc_0 \sqrt{D} \sqrt{v},$$
$$I_{0,27} = 1{,}000 \cdot 10^5\, nsc_0 \sqrt{D} \sqrt{v}, \quad (1$$
$$I_{0,30} = 0{,}942 \cdot 10^5\, nsc_0 \sqrt{D} \sqrt{v}.$$

Соотношения (11) могут быть использованы и для вычисления коэффициентов дифф зии.

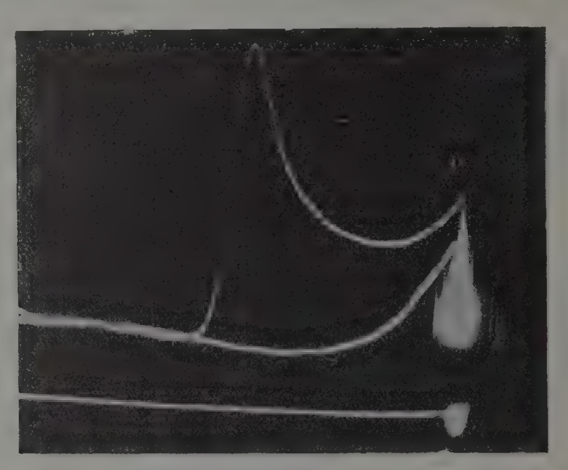


Рис. 2. Экспериментально полученная осциллограмма $2{,}38 \cdot 10^{-4} M$ Cd^{2+} в $1N$ HCl, $v = 3{,}4$ V/сек.

Сопоставление тока в максимуме полярографической волны с током на падающ ветви дает полезные соотношения для определения типа волны и расчета α и n. Для обратимой реакции:

$$\frac{I^0_{\text{макс}}}{I_0(E)} = 5{,}18\sqrt{n} \sqrt{|E - E_1| + \frac{0{,}0056}{n}\left(\frac{T}{T_0}\right)};$$

для необратимой реакции:

$$\frac{I^{\text{н}}_{\text{макс}}}{I_{\text{н}}(E)} = 5{,}68\sqrt{\alpha n} \sqrt{|E - E_1| + \frac{0{,}0104}{\alpha n}\left(\frac{T}{T_0}\right)};$$

для расстояний $|E - E_1|$, равных 0,20 и 0,30 V:

$$\frac{I^0_{\text{макс}}}{I_{0,20}} = 2{,}39\sqrt{n}; \quad \frac{I^0_{\text{макс}}}{I_{0,30}} = 2{,}90\sqrt{n};$$

$$\frac{I^{\text{н}}_{\text{макс}}}{I_{0,20}} = 2{,}62\sqrt{\alpha n}; \quad \frac{I^{\text{н}}_{\text{макс}}}{I_{0,30}} = 3{,}18\sqrt{\alpha n}.$$

Величины c_0, D, s, v в этих формулах не участвуют.

При одновременном восстановлении нескольких веществ, при ступенчатом в становлении одного вещества и в ряде других случаев необходимо выделить из сум токов, получающейся на осциллограмме, отдельные слагаемые. Формулы (8)—(позволяют продолжить первую волну в область потенциалов последующих волн. А

гично может быть продолжена вторая волна и т. д. Продолжение первой волны и некотором потенциале E составит

$$I(E) = 5{,}444\cdot 10^4 s c_0 \sqrt{v}\,\sqrt{D}\,\frac{h_1 n_1}{\sqrt{|E - E_1| + E_{r1}}}. \qquad (15)$$

родолжение двух первых волн:

$$I(E) = 5{,}444\cdot 10^4 s c_0 \sqrt{v}\left[\frac{\sqrt{D_1} h_1 n_1}{\sqrt{|E - E_1| + E_{r1}}} + \frac{\sqrt{D_2} h_2 n_2}{\sqrt{|E - E_2| + E_{r2}}}\right]. \qquad (16)$$

эффициенты h_i и E_{ri} выбираются в зависимости от типа предшествующих волн братимая: $h_i = 0{,}964$, $E_{ri} = (0{,}0056/n_i)(T/T_0)$; необратимая: $h_i = 0{,}974$, $E_{ri} =$

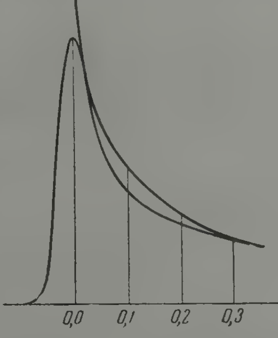


Рис. 3. Ток восстановления Cd^{2+} и теоретически вычисленная нисходящая ветвь. Расхождения при $|E$ и $E_1| < 0{,}3\,V$ вызваны, вероятно, большой скоростью изменения потенциала

$(0{,}104/\alpha_i n_i)(T/T_0)$; тип волны неизвестен: $h_i = 0{,}970$, $E_{ri} = 0{,}013$; значения потенциала даны в вольтах. В случае ступенчатой реакции все коэффициенты диффузии олжны быть заменены на D_1 [1].

Уравнение нисходящей ветви экспериментально проверено при восстановлении 38 $\cdot 10^{-4}$ $M Cd^{2+}$ в $1N$ HCl на капельном ртутном электроде.

На осциллограмме (рис. 2) получены общий ток и ток фона (снизу). Разность (рис. 3) редставляет собой ток восстановления Cd^{2+}. Там же нанесена теоретическая кривая адающей ветви, рассчитанная по уравнению (8). Начало отсчета на оси абсцисс — потенциал пика.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступила
15.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн. Докл. АН СССР, 128, 985, 1959.
J. Randles, Trans. Faraday Soc., 44, 327, 1948.
P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1190, 1953.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

CONTENTS

Experimental Methods and Apparatus

Discussion

Letters to the Editor

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-06573 Подписано к печати 20/VII—1960 г. Печ. л. 23,29 Уч.-изд. л. 25,2
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $8^1/_2$ Зак. 601 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Л. Я. КАРПОВА
ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА СОВЕТА МИНИСТРОВ
СССР ПО ХИМИИ

ОБЪЯВЛЯЕТ

прием в аспирантуру института на 1960 год с отрывом и без отрыва от производства по следующим специальностям:

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ;
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ;
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ;
ЭЛЕКТРОХИМИЯ;
РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ;
АЭРОЗОЛИ

Все поступающие в аспирантуру подвергаются приемным испытаниям:

по курсу истории КПСС,

по курсу физической химии,

по одному из иностранных языков (немецкому или английскому). Экзамены будут проводиться в июне и октябре 1960 года.

Для лиц, поступающих в аспирантуру, институт организует консультации по истории КПСС, физической химии и по иностранным языкам.

Зачисленные в аспирантуру обеспечиваются стипендией. Для особо отличившихся аспирантов в институте установлены стипендии имени академика А. Н. Баха. Общежития институт не предоставляет.

Заявления принимаются по 25 сентября 1960 г. по адресу:
Москва, Б-120, ул. Обуха, 10.

Справки лично и по тел. К 7-99-17.

Printed in the USSR